ion c. petrea · livia maria ionescu

fizica elastomerilor reologie



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

Prof. dr. **ION C. PETREA**  *Lector. dr.* **LIVIA MARIA IONESCU**

fizica elastomerilor reologie



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
București

Physics of Elastomers. Rheology.

Physique des élastomères. Rhéologie.

Физика эластомеров. Реология.

Redactor: **Ileana Negulescu**
Tehnoredactor: **Victoria Ghimiş**
Grafician: **Marcu Vasile**

Plan editură Nr. 5755.
Coli de tipar 15.
Bun de tipar 16.04.81.



c. 855 I. P. „Informaţia"
str. Brezoianu nr. 23—25,
Bucureşti

Prefață

Spuracciu
5A 82

Cursul de specialitate predat studenților din anul V, în cadrul specializării de fizica polimerilor, își găsește sub forma și în volumul de față o anumită concretizare, determinată de programele analitice semestriale, corespunzătoare celor două părți reunite în planul de învățămînt al facultății sub titlul de *Fizica elastomerilor. Reologie.*

Atît fizica elastomerilor, cît și reologia polimerilor, ca discipline autonom constituite în aria de preocupări regăsite curent sub denumirea generică *Polymer Science and Engineering* ating, în prezent, dimensiuni comparabile cu acelea ale unor remarcabile volume tematice, cum sînt: *Principles of Polymer Chemistry* (P. J. Flory, 1953), *Viscoelastic Properties of Polymers* (J.D. Ferry, 1961), *Physical Properties of Polymers* (F. Bueche, 1962), *Struktura i mehaniceskie svoistva polimerov* (V. E. Guli, V. N. Kuleznev, 1972), *Mechanics of Polymers* (R. G. C. Arridge, 1975) etc.

Autorii au în vedere atît cerințele actuale de informare sistematică interdisciplinară, cît și lipsa din literatura de specialitate a unor lucrări cu extensia și profilul presupuse azi de direcțiile de cercetare aplicativă, vizînd cuprinzător elastomerii sau/și reologia polimerilor. Se ține seama în acest context și de cerința de a aduce la zi documentarea inițiată cu ani în urmă prin publicarea unor lucrări ca: *The Physics of Rubber Elasticity* (L. R. G. Treloar, 1958), *The Rheology of Elastomers* (P. Mason, N. Wookey, 1958), *Rheology of Polymers* (E. T. Severs, 1962) și alte cîteva, în parte, utile încă.

Fizica elastomerilor se asociază și se întrepătrunde cu reologia materialelor macromoleculare atît prin modalitățile de abordare a mecanismelor de constituție și structură, cît și prin relațiile dintre proprietăți și structură. Majoritatea conceptelor și reprezentărilor utilizate pentru dezvoltarea și consolidarea teoriilor cinetico-structurale, ca și pentru elucidarea interdependențelor fizico-chimice și ale implicațiilor tehnologice sînt comune fizicii elastomerilor și reologiei.

În prima parte sînt cuprinse cele mai semnificative teorii și aproximări referitoare la particularitățile de structură, configurație și conformație macromoleculară, insistîndu-se asupra acelor probleme care nu au fost tratate în cursul tipărit de *Structura polimerilor* (I. C. Petrea, 1971). Se alocă un spațiu introductiv informației de interes faptic privind evoluția descoperirilor istorice în domeniul cercetării științifice și al tehnologiilor materialelor macromoleculare, în general, al elastomerilor, în special.

Din multitudinea problemelor abordate, teoretic și experimental, au fost selectate grupat, pe capitole și paragrafe, preocupările soldate cu rezultate concludente în perspectiva imediată a cercetării de dezvoltare proprie fizicii elastomerilor și tehnologiilor de obținere, prelucrare și utilizare a cauciucului sintetic.

Reprezentările aferente structurilor și conformațiilor de lanț, cărora li se asociază modele și mecanisme de constituție sterică și de interacțiune, au la bază noțiuni și definiții care presupun o terminologie internațională relativ consacrată. Inconsecvența terminologică, frecvent constatată în literatura de specialitate, constituie un handicap pentru neinițiați, dar înlăturarea ei nu trebuie să promoveze, artificial și monoton, o standardizare stereotipă, internațională și autohtonă în același timp.

Autorii consideră de datoria lor să semnaleze și să sublinieze genul proxim noțional prin termeni sau denumiri adecvate contextului și noto-

rietăţii ştiinţifice a sursei bibliografice folosite. În acest sens trebuie admisă denumirea de verigă elementară pentru molecula de bază, sau unitatea monomeră, dacă se substituie catenei principale, în referirile curente, termenul de lanţ macromolecular sau macrolanţ. Este, de asemenea, corect şi recomandabil să distingem între diferitele stări şi comportări locale ale uneia şi aceleiaşi entităţi structurale, care participă la o tranziţie conformaţională sau la rotaţia internă, sub denumirea uzuală de conformer, sau respectiv, rotamer. După H a n s - G e o r g E l i a s (*Macromolecules*, vol. 1, *Structure and Properties*, Plenum Press, 1977), moleculele cu conformaţii nesuperpozabile sînt numite conformeri, rotameri sau izomeri conformaţionali.

Diversificarea terminologiei specifice în fizica elastomerilor decurge din criterii constitutiv-structurale, configuraţionale, conformaţionale, cărora li se adaugă altele, după polimolecularitate, masă moleculară, grad de polimerizare, reticulare etc. Orice index dintr-un tratat cu profil de polimeri cuprinde termeni ilustrînd aceeaşi mărime, dată fiind echivalenţa lor unanim recunoscută; astfel, în loc de unitate monomeră se poate spune mer sau de bază.

Legăturile şi interacţiunile proprii macrolanţurilor flexibile din sistemele elastomere presupun şi ele, în sensul unor consideraţiuni probabilist statistice şi termodinamice, o serie de reprezentări fenomenologice şi noţiuni definitorii specifice. Statistica conformaţională favorizează teoretizările fenomenologice susceptibile de confirmări practice integratoare pentru dezvoltarea şi consolidarea domeniului fizicii elastomerilor. În limita spaţiului afectat, autorii vizează o tratare tematică unitară, evident neexhaustivă.

În partea intitulată *Reologie* sînt tratate problemele de bază ale comportării viscoelastice şi ale reometriei sistemelor macromoleculare. Autorii acordă precădere teoriei moleculare a curgerii vîscoase, reliefînd aproximările unor stări şi comportări particulare. Sînt relevate proprietăţile mecanice implicate primordial în reometria compuşilor macromoleculari. Geometria deformaţiilor şi a tensiunilor asigură suportul matematic adecvat comportării reologice simple şi cîtorva interdependenţe fizico-structurale proprii unor fenomenologii reologice complexe. Proprietăţile reologice sînt şi ele corelate în condiţiile studiului viscozimetric al soluţiilor de polimeri. Evidenţiind caracterul şi importanţa procedeelor şi metodelor viscozimetrice, în limitele curgerii polimerilor în stare topită, sînt examinate în acelaşi context teoretic şi experimental unele caracteristici reonome, semnificative tehnologic.

Cadrul şi programa analitică a fiecăreia din cele două părţi, ca şi interferenţa acestora cu disciplinele de profil din aria specializării în fizica polimerilor impun autorilor considerente şi restricţii menite să preîntîmpine abordările paralele. În pofida inconvenientelor de elaborare sistematică şi de relatare cît mai eficientă în conţinut şi exprimare, autorii îndrăznesc să spere că munca lor pentru publicarea volumului de faţă slujeşte bibliografia de profil autohtonă.

Autorii

Cuprins

LISTA DE SIMBOLURI

A, A'	atomi în lanț polimer
A	aria secțiunii transversale a unei probe
$A_i (i = 1,2\ldots)$	coeficienți de virial
A_{ij}, A_{ji}	constante elastice
a	constantă în ecuația Marck-Kuhn-Houwink
a	$a = z \cdot \Delta U(1,2)$
a_0	aria secțiunii transversale a unei probe
a	axă cristalografică
a_{ijkl}	coeficienți de material
a_1	activitatea solventului
a_T	variabilă redusă
B	modul volumic de compresibilitate
b	axă cristalografică
b^2	constantă de macrolanț
b	$b = \dfrac{z \cdot \Delta \overline{S}^*(1,2)}{k}$
C_m	centrul de masă
c	concentrație
c	axă cristalografică
c_p	coeficient de pontaj
C_i	coeficient de împachetare
$\mathscr{C}_n, \mathscr{C}_\infty$	raport caracteristic
D	modul de torsiune
d, d_i	distanțe, interstiții, lungimea legăturilor
d_r	densitate de reticulare
E	energie internă
E_a	energie de activare
$E\{\varphi\}$	potențial de rotație
$E(\varphi)$	energie potențială de rotație
$E(1,1)$, $E(2,2)$, $E(1,2)$	energii de contact între entitățile unui sistem binar
E_0	barieră de potențial
E_p	energie potențială
$E\{\vec{l}\}$	energie conformațională
$\mathscr{E}$	modul de elasticitate
ΔE	variația energiei de contact
F	energie liberă, forță elastică
F_φ	forță de forfecare
ΔF_a	variația energiei libere de amestec
$\mathscr{F}(t)$	funcție de fluaj
f_a	tensiune de alungire
f_φ	tensiune de forfecare
G, G_φ	modul de forfecare
G^+, G^-	forme *gauche*
$\mathscr{G}(t_r)$	spectrul timpilor de relaxare (spectrul lui Maxwell)
g	accelerația gravitației; factor Flory
$\langle H \rangle$	denivelare hidrostatică medie
$\langle h^2 \rangle$	distanța pătratică medie a macrolanțului
j	$\sqrt{-1}$
J	complianță
J^*	complianță complexă
$\mathscr{J}(t_r')$	spectrul timpilor de întîrziere (spectrul lui Voigt)
K	complianță la alungire
K	constantă în ecuația Marck-Kuhn-Houwink
k	constanta Boltzmann; parametru de dezordine
k'	constanta lui Huggins
L	lungimea de contur a unui macrolanț
L	lungimea unui tub capilar
L	funcția Langevin
L_E	lucrul (potențial) elastic
$\mathscr{L}$	lucrul deformant
L_m	lucrul mecanic
L_g	lucrul deformației elastomerului gonflat pe unitatea de volum
l_0	lungime inițială
l_x	proiecția lungimii l pe axa x
l	mulțimea corelată a vectorilor $\vec{l_i}$
Δl	alungire absolută
M	masă moleculară

M_0 masă moleculară monomeră

$\langle M_n \rangle$ masă moleculară medie numerică

$\langle M_v \rangle$ masă moleculară medie viscozimetrică

$\langle M_w \rangle$ masă moleculară medie gravimetrică

M modul

M^* modul complex

$\mathcal{M}$ momentul unui cuplu

N număr de molecule, de lanțuri

N_A număr de entități structurale într-un mol

N_i $(i = 1, 2)$ fracții molare de solvent și solut

n indice de curgere al unui polimer topit

$n_i (i = 1, 2)$ numărul moleculelor de solvent și solut

n_L numărul macrolanțurilor din rețea

n_l numărul lanțurilor elementare

n număr de verigi de lanț

n_i numărul modurilor de distribuție a entităților

n_p numărul punților din rețea

n_+, n_- numărul pașilor pozitivi (negativi) proiectați pe o axă

P grad de polimerizare

$\langle P \rangle$ grad de polimerizare mediu

$P_{1,2}$ numărul perechilor eterogene

ΔP diferența de presiune la capetele capilarului

$\mathcal{P}_r(t_i)$ distribuția relaxomerilor

p presiune uniformă

p_1 tensiunea elastică a vaporilor deasupra soluției

p_1° tensiunea de vapori a solventului pur

Q căldură

Q debit sau viteză de curgere volumică

Q_1 căldură de diluție (conținut în căldură)

q numărul fracțiilor polimer-omologe

R raza unui capilar, a unui cilindru

R constanta universală a gazelor

R radical sau substituent chimic

$\mathcal{R}(t)$ funcția de relaxare

r_{ij} distanța dintre doi atomi sau legături din lanț

r rază Van der Waals

r distanța dintre extremitățile lanțului polimer

$\mathcal{R}$ rigiditatea macrolanțului

S, S_0, S' entropie

S_c entropie conformațională

ΔS_a variația entropiei de amestec

$\Delta \overline{S}^*(1, 2)$ variația entropiei de solvatare

$\Delta \overline{S}_1^*$ variația entropiei de configurație parțial molară a solventului în soluție

ΔS_{dez} variația entropiei dezorientării macrolanțurilor

s raza de girație (de inerție)

$\langle s^2 \rangle^{1/2}$ raza de girație

T temperatura absolută

T_v temperatură de vitrifiere

T_i matrice ortogonală

t timp

t_r timp (perioadă) de relaxare

T_s temperatură de referință în ecuația WLF

t_r' timp de întîrziere

U energie internă; barieră de potențial

ΔU variația enegiei de contact

$\Delta U(1, 2)$ variația energiei de asociere eterogenă

V volum

V_E volum de expansiune

V_p volum propriu

V_r volum real

V_F volum fluctuant

ΔV variația volumului

ΔV_i incrementul volumului atomic

V_1 volumul molar al solventului

v viteză

v_1, v_2 fracțiile volumice ale componentelor soluției

$\bar{v}$ volum parțial

v volum specific

W funcție de distribuție, de probabilitate

X substituent (radical)

x numărul entităților de lanț

$\langle x_n \rangle$ gradul mediu de polimerizare

Z, Z_i, Z_R sume statistice, ponderi statistice

Z_c valoarea critică a lungimii macrolanțului

Z_w parametrul lungimii medii masice a lanțului

z parametru de coordinație, sumă statistică

α parametru de gonflare

α configurație elicoidală

α unghi de torsiune

α unghiul conului din reometrele de tip con-placă

α_T coeficientul de temperatură al tensiunii

β compresibilitate

β configurație elicoidală

γ deformație (relativă)

γ parametru de rotamerizare

γ_r deformație de revenire

$\dot{\gamma}$ viteza deformației

$\dot{\gamma}_{rp}$ viteza reală a deformației de forfecare

$\dot{\gamma}_p$ viteza forfecării (alunecării) lîngă perete

γ^* deformația periodică

δ deplasare, distanță, deformare

δ_{ij} tensorul deformație

δ_φ deformare de forfecare

ε energie de interacțiune

ε parametru de rotamerizare

ε_{long} alungire absolută

ε_{lat} contracție laterală

η coeficient de viscozitate

η_{in} viscozitate newtoniană inițială

η_{min} viscozitate newtoniană minimă

$\eta^{(a)}$ viscozitate la întindere

η_r viscozitate relativă

η_{sp} viscozitate specifică

η_{red} viscozitate redusă

$[\eta]$ viscozitate intrinsecă

η_{inh} viscozitate inerentă

η_S viscozitatea temperaturii de referință T_S din ecuația WLF

λ constanta Lamé

λ raport de extensie

μ constanta Lamé

μ_1 potențial chimic al solventului în soluție

μ_1° potențial chimic al solventului pur

$\Delta\mu_1$ variația potențialului chimic al solventului

μ_2 potențialul chimic al polimerului dizolvat

μ_2° potențialul chimic al polimerului pur

$\Delta\mu_2$ variația potențialului chimic al polimerului dizolvat față de cel al polimerului pur

ν viscozitate cinematică

ν număr de lanțuri în rețea

ν_1 mobilitate moleculei

Π presiunea osmotică

π legătură dublă

ρ densitate

ρ_S densitate corespunzătoare temperaturii T_S din ecuația WLF

σ legătură simplă

σ coeficient Poisson

Θ temperatura Flory

θ unghi de valență

θ unghi de difuzie

τ tensiune

τ_φ tensiune de forfecare

τ_0 limită de curgere

τ_i tensori principali

τ_{kl} tensorul tensiune

τ^* tensiune sinusoidală

τ_{rp} tensiune reală de alunecare lîngă perete

Φ funcțională

Φ constanta lui Flory

φ unghi de forfecare

φ unghi de defazaj

φ unghiul rotației interne

Ω numărul conformațiilor aferente unei stări date

ω viteză unghiulară, pulsație

Partea întîi
FIZICA ELASTOMERILOR

Capitolul I
INTRODUCERE

1.1. Scurt istoric al dezvoltării cunoaşterii polimerilor

Elastomerii, ca materiale macromoleculare capabile de stare înalt elastică, se înscriu prin remarcabile caracteristici fizico-structurale în ampla şi extrem de diversificata gamă a polimerilor naturali şi sintetici. În evidenţa generală a nomenclatorului cuprinzînd compuşii macromoleculari cunoscuţi în prezent, elastomerii, identificaţi prin mii de specii de cauciuc sintetic, joacă un rol tehnico-economic deosebit de important.

Polimerii, în general, elastomerii, în special, sînt comparabili prin larga lor aplicabilitate cu metalele, cu diferitele materii prime şi materiale imediat necesare progresului tehnic şi social. În economia naţională, producerea şi utilizarea polimerilor avansează noi şi ilustrativi indicatori de prosperitate.

O succintă relatare privind dezvoltarea istorică a cunoaşterii şi folosirii compuşilor macromoleculari, naturali şi sintetici, se poate dovedi utilă în cadrul introductiv al acestui capitol. Descoperirile, faptele de laborator şi ideile remarcabile, care se constituie în interesante repere cronologice ale dezvoltării ştiinţei despre polimeri, anticipează, dealtfel, dinamica preocupărilor şi rezultatelor actuale. Cu mult timp în urmă, era ignorată nu numai perspectiva folosirii practice a substanţei macromoleculare, dar şi existenţa, sau chiar abundenţa acesteia în natură; cunoaşterii şi creşterii interesului pentru valorificarea polimerilor le-au fost necesare decenii de viaţă civilizată.

Începuturile istoriei substanţei macromoleculare se contopesc cu străvechi activităţi de explorare şi de exploatare ale materiilor prime, oferite darnic sau zgîrcit omului, de natura înconjurătoare. În ambianţa naturii vii şi a lumii anorganice, marcată precumpănitor de existenţa aerului, apei şi a numeroşi compuşi macromoleculari, omul descoperă şi valorifică progresiv sursele şi resursele proprii regnurilor animal, vegetal şi mineral.

Compuşii macromoleculari organici, constituenţi ai materiei vegetale, depăşesc cantitativ şi adesea calitativ totalitatea substanţelor organice cu structură micromoleculară. Caracteristicile structurale impun, împreună cu însuşirile fizico-chimice, nenumărate substanţe, compuşi, materii prime şi materiale indispensabile creşterii continue a nivelului de trai şi civilizaţie. Celuloza, lignina, cauciucul, cărbunele, petrolul, bumbacul, minereurile şi multe alte materii prime sau produse, devenite vitale alături de grîne şi de celelalte bunuri agro-alimentare, au generat de-a lungul secolelor preocupări şi dispute sociale încheiate adesea cu redistribuirea resurselor şi spaţiilor de existenţă.

Creşterea populaţiei globului, în ultimul mileniu, de la sute de milioane la miliarde de oameni, propulsează şi diversifică binefăcător cercetarea şi descoperirile ştiinţifice şi tehnice. Ştiinţa şi tehnologia au cunoscut etape de pionierat, marcate de aplicarea unor procedee şi tratamente de prelucrare şi manufacturare a materiilor brute, care nu pot fi ignorate. Astfel, încep să

cadă barierele dintre organic și anorganic, în acerba luptă a monopolurilor trestiei și sfeclei de zahăr, cauciucului natural și sintetic, mătasei și celofibrei etc. Omenirea beneficiază tot mai mult de metodologia producerii materiilor organice pe cale sintetică.

Acumularea și sistematizarea informației științifice, puse la baza tehnologiilor moderne, s-au dovedit extrem de eficiente pentru dezvoltarea multor domenii de activitate tehnică, și îndeosebi, a chimiei de sinteză. Producerea și utilizarea polimerilor sintetici influențează prosper viața economică și piața mondială de consum caracteristice ultimelor decenii. Totuși, istoria materialelor macromoleculare, a polimerilor naturali are obîrșii și semnificații mult mai îndepărtate, care se confundă cu arta plastică presupusă de formarea, sau modelarea, argilei amforelor antichității. Însușirile plastice ale unor materiale ceramice, ale rășinilor naturale, ale unor amestecuri asfaltice sau bituminoase argumentează impresionant frumusețea și durabilitatea atîtor uimitoare dovezi de civilizație antică. Multe și interesante lucrări de artă, sculpturi, construcții civile etc. ar fi fost de neconceput fără calitățile plastice inerente stadiilor de turnare sau de modelare subordonate procesului de creație. Particularitățile fizico-mecanice de prelucrare și formare convenabilă a unor amestecuri de hidrocarburi naturale pirogenate, sau ale unor lianți și materiale de umplutură de natură minerală, au permis popoarelor străvechi să realizeze construcții edilitare, pavaje, canalizări, mozaicuri de-a dreptul uluitoare. Se știe că babilonienii foloseau bitumul ca masă plastică în lucrările de racordare etanșă a conductelor ceramice pentru canalizare: asirienii, chaldeenii și olmecii au folosit și ei unele materiale naturale cu însușiri plastice.

Istoria producției de bunuri materiale nu a cunoscut produse și articole de imediată folosință care să exercite asupra omului o atracție mai mare decît aceea a obiectelor confecționate din materiale polimere. Funcționalitatea, durabilitatea, aspectul și costul fac consumul actual al obiectelor din materiale polimere extrem de diversificat și masiv.

Criteriile de utilitate funcțională fundamentează o largă gamă de produse care revoluționează științific și tehnic dezvoltarea unor importante domenii, ca tehnologia mecanică, electrotehnica, electronica, medicina, biologia, agrotehnica, industria firelor și a fibrelor chimice, a țesăturilor sintetice, a cauciucului, sticlei, ceramicii etc. Cercetarea chimică, fizica și tehnologia ingineriască asigură dezvoltarea impetuoasă a diferitelor ramuri de producție și aplicabilitate ale materialelor polimere.

La baza acestei dezvoltări se află o serie de resurse naturale epuizabile, cum sînt petrolul, cărbunele sau gazele naturale, din fericire, substituibile prin inteligența creatoare a omului. Colectivele de cercetare modernă și rezultatele de seamă ale acestora se înscriu pe linia ascendentă a unor descoperiri epocale care includ la loc de frunte și succesele fizico-chimiei veacului trecut. În acest sens, pot fi remarcate sinteza acidului oxalic (F. Wöhler, 1824), a ureei (F. Wöhler, 1828). a unor zaharuri (Butlerov), sau a unor compuși grași (Berthelot), care au constituit evenimente istorice pentru producția materială.

În a doua jumătate a secolului trecut capătă contur teoria structurii chimice. Elucidarea unor mecanisme cinetico-structurale favorizează printre altele și chimia macromoleculară, producerea primilor polimeri sintetici. Celuloza, celuloidul și o serie de materiale plastice celulozice au ca și cauciucul istoria lor, prilejuind observația, ca și în alte cazuri, că între găsirea materiei prime, pe de o parte și obținerea în laborator sau producerea industrială a unui polimer, pe de altă parte, se aștern perioade lungi de timp.

Exemplul celulozei naturale este edificator sub raportul perioadei scurse pînă la obținerea celuloidului derivat chimic din ea, după mai bine de 20 de ani. Descoperirea fonografului în 1877 a condus la găsirea și valorificarea unui al doilea material plastic, denumit șelac; acesta a fost folosit multă vreme la confecționarea discurilor de gramofon. În locul șelacului produs de o varietate tropicală de insecte, a fost necesar să se recurgă în același scop la diferite rășini de lac termoplastice, înlocuite și ele în ultimul timp cu materiale sintetice de tip vinilic.

Semnificativă, în acest context, este și evoluția materialelor decurgînd din descoperirea clorurii de vinil; capacitatea de polimerizare a acesteia a fost relevată după patru decenii, pentru ca de-abia după alte două decenii să fie polimerizată în laborator. Policlorura de vinil, atît de larg folosită azi, a început să fie produsă industrial numai după 1930.

Între descoperirea materiei prime necesare producerii poliacetatului de vinil și polimerizarea respectivă a acestuia la scară industrială (1936) a trecut aproape un veac.

Producerea industrială a polistirenului (1923—1925) a urmat la cîteva decenii obținerii stirenului.

Formaldehida, ca materie de bază, descoperită în perioada 1870—1875, își află consacrarea de rășină fenol-formaldehidică abia după patru decenii. Șirul exemplelor privind asemenea decalări în timp este mult mai mare.

Acizii grași, parafina, săpunul, galalitul, bachelita și multe alte substanțe sau compuși cu moleculă mică, sau mare, sînt regăsiți frecvent prin caracterele lor constitutiv-structurale în stările fizice și în procesele tranziționale ale celor mai mulți polimeri.

Interconexiunile microconfigurațiilor monomere în configurațiile macromoleculare poartă amprenta structurilor și morfologiilor proprii substanțelor de bază; așa, de exemplu, acidul lactic stă la baza esterilor săi indispensabili fabricării unor lacuri, dînd ca produs secundar și acetona folosită la realizarea mătăsii artificiale. Galalitul, care imită chihlimbarul, celuloidul sau chiar fildeșul, a fost obținut în laborator la sfîrșitul secolului trecut, din cazeină tratată cu formaldehidă. Nici galalitul și nici bachelita, descoperită de doctorul belgian L. H. B a e k e l a n d în anul 1909, nu își datoresc apariția, ca materiale plastice, vreunui hazard; cercetările privind condensarea fenolului cu formaldehida, inițiate de chimistul german A. B a e y e r, datau încă din anul 1872. Rășinile de tip fenoplastic, remarcabile prin termoreactivitatea lor ca și prin rezistența chimică, domină și în prezent producția de repere electrotehnice de uz comun (întrerupătoare, prize, ștechere, socluri, tuburi izolatoare etc.). Fenoplastele, folosite drept cuzineți în palierele laminoarelor, sporesc de peste o sută de ori durata de exploatare, în raport cu aceea a cuzineților de plumb.

În anul 1935, italianul F e r e t t i obținea fibre de lanital din lapte degresat; astfel, laptele, alături de lemn, cărbune, petrol, var, devenea o materie primă pentru industria textilă. Fibrele de lanital substituiau cu succes lîna, tot așa cum mătasea artificială concura mătasea naturală. În anvelopele autovehiculelor grele erau înserate țesături de mătase artificială, preferate celor de bumbac, pentru sporirea rezistenței la căldură și uzură, în exploatare.

Sub forma de mase plastice, fire și fibre chimice, elastomeri, sticle organice etc., polimerii sintetici au intrat în sfera producției materiale, cu cîteva excepții, în acest secol. Într-o ordine aproximativă, clasele importante de polimeri sintetici au apărut, după cum urmează, în anii sau perioadele menționate în paranteze: *polimetacrilați* (1928—1930), *cauciuc butadienic* (1932), *poliamide* (1932—1937), *polietilenă* (1939), *cauciucul butadienstirenic* (1932—

1940), *poliesteri* (1943), *siliconi*, (1943), *politetrafluoretilenă* (1942), *rășini epoxidice* (1940—1945), *policarbonați* (1953), *poliformaldehide* (1957), *polioxifenilene* (1959), *poliimide* (1963), *polisulfonați* (1966), continuînd cu *ionomeri*, *polialomeri* și alți produși de dată mai recentă.

1.2. Din istoria cauciucului

Primele informații cu caracter științific privind cauciucul, obținerea, prepararea și utilizarea sa sînt cuprinse într-o comunicare făcută de Charles-Marie de la Condamine, la Academia de științe din Paris, în anul 1735. La Condamine, ca dealtfel și Fresnaud care a redactat o lucrare științifică despre cauciuc, a avut în secolul XVI precursori pe Oviedo, Martyr și Gumilla; aceștia relatau în notele lor de remarcabili călători ai epocii că maiașii din Yucatan și indigenii unor triburi din Mexic, Peru, Bolivia și Venezuela cunoșteau jocul *batey* cu mingi de gumă al indienilor din Brazilia. Botanistul Fuset Aubley făcea în 1762 prima descriere științifică a arborelui de cauciuc *hevea brasiliensis*, dînd și unele amănunte ale multisecularului joc cu mingea. A trebuit să treacă peste un secol de la memoriul lui La Condamine, în care era descris arborele, numit de indigeni *Hhevé*, pentru ca produsul *cahu-chu* („lacrima copacului" sau „lemn curgător") să fie cunoscut și în afara unui cerc restrîns de oameni de știință. Pe la 1770 era cunoscută *India Rubber*, guma de șters urmele de creion, făcută din cauciuc și foarte scumpă pentru desenatorii care își permiteau luxul să o folosească în preocupările lor, de atunci. Cu toate acestea, descoperirea gumei de șters de către chimistul englez Priestley fusese precedată de confecționarea unor butelii pentru lichide și a galoșilor din cauciuc. Pînă a se ajunge, totuși, la galoșii și impermeabilele fabricate în 1830 de Thomas Hancock și MacIntosh au fost necesare cîteva etape, marcate de încercarea de a adapta rășina închisă la culoare și întărită, față de latexul alb inițial, pentru confecționarea de feștile, de cizme și mantale impermeabile. Afumarea cizmelor purtate de indienii maiași contribuia la mărirea duratei de impermeabilizare și folosire a acestora. Experiența indienilor în privința folosirii cauciucului nu satisfăcea exigența industriașilor din Europa care, la începutul secolului al XIX-lea, urmăreau producerea unor galoși și mantale de ploaie, care să reziste atît la frig, cît și la cald.

După decenii de cercetări întreprinse de chimiști în scopul ameliorării calităților de prelucrare și utilizare ale cauciucului natural, de-abia în anul 1839, tînărul de 20 de ani Charles Goodyear reușește să prepare cauciucul rezistent la variații relativ mari de temperatură. Goodyear a amestecat cauciucul cu magneziu și cu var, cu clei și cu multe alte substanțe, trebuindu-i 10 ani de chin și cheltuieli pînă cînd împreună cu N. Hayward, un alt specialist în cauciuc, au constatat că sulful este partenerul mult căutat. Prin încălzire îndelungată și într-o proporție de amestec favorabilă scopului urmărit, Goodyear a reușit să obțină o masă neagră, consistentă — *ebonita*. Încălzirea puternică și rapidă ducea la cauciucul elastic și rezistent la acizi. Guma tratată astfel cu sulf devenea un cauciuc vulcanizat, care nu mai era lipicios și satisfăcea cele mai multe cerințe ale industriei chimice, electrice și de automobile. Chimistul englez Hancock perfecționează procedeul americanului Goodyear obținînd un prim brevet de vulcanizarea cauciucului; ambilor li se recunoaște meritul de a fi revitalizat cauciucul natural, printr-un brevet comun. Vulcanizarea a făcut din cauciuc un material de-

interes tehnico-economic primordial, cu o bună elasticitate şi rezistenţă mecanică, relativ dur şi stabil în raport cu unii agenţi.

În anul 1845, un englez Thomson imaginează primele „arcuri" de trăsură sub forma unor furtunuri de cauciuc dispuse protejat pe roţi; francezul Michelin, un ciclist care folosea la bicicleta sa cauciucuri pline, a preluat ideea brevetată de J. B. Dunlop, aplicînd roţilor de automobil, în cursa Paris-Rouen, cauciucurile umplute cu aer, care l-au ajutat să cîştige întrecerea.

De la 400 de tone de cauciuc extrase din arborii hevea, mangaveira, kick xias şi alte plante cauciucofore (hevea guyanensis, ficusul malaiez, guayala mexicană, cocsakîzul din Asia centrală) în anul 1840, s-a ajuns, în 1890, la aproape 30 000 de tone. Miile de căutători de gumă, *mangaveros* sau *seringueiro*, care strîngeau, străbătînd pădurile, laptele de cauciuc secretat de reţeaua de canale fine de sub scoarţa crestată, nu mai izbuteau să satisfacă cererea mereu crescîndă a pieţii; umplerea marilor bazine cu latex pentru a se coagula într-o masă elastică de cauciuc (*plancha*), uscată apoi şi afumată pînă devenea, pe rînd, roşie, galbenă şi neagră, era o treabă din ce în ce mai grea. Producţia şi preţul cauciucului au crescut pe măsura nevoilor Americii şi Europei, dar nu fără sacrificarea oamenilor şi a arborilor exploataţi lacom; numai în ţinutul peruvian Putumayo, populaţia a scăzut de la 50 000 de locuitori la 8 000, în timp ce producţia anuală de cauciuc brut a crescut de la 40 la 350 de tone. Raportul unei comisii de anchetă însărcinată cu investigarea modului de obţinere a cauciucului, timp de 11 ani, în acest ţinut arăta că pentru fiecare chintal realizat fusese exterminat un indian.

Odată cu constatarea că lumea consumă tot mai mult cauciuc şi că pădurile virgine dispar, s-a trecut la selecţionarea celor mai productive varietăţi de plante cauciucofore, din cele două sute cunoscute în Brazilia, Congo, Ceylon, în statele Malaieze etc. Botanişti, chimişti, plantatori şi politicieni monopolişti s-au străduit decenii să substituie cauciucului sălbatic, cauciucul „cultivat". Aruncarea pe piaţă a primelor 6 000 de tone de cauciuc de plantaţie a stîrnit panică, prin scăderea preţurilor; s-a ajuns astfel la desfacerea a 71 000 de tone în 1914, 317 000 de tone în 1920 şi 800 000 — în anul 1929. Perioadele marcate de crah, sau de boom, au alternat pînă la distrugerea monopolului Braziliei, care furniza opt zecimi din producţia mondială de cauciuc.

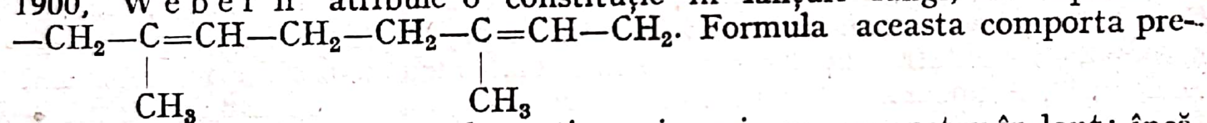
Din producţia mondială de 869 000 de tone de cauciuc brut a anului 1936, doar 22 000 de tone proveneau din pădurile virgine şi nu din plantaţii. Anglia ia locul Braziliei, deţinînd 80% din producţia mondială de cauciuc şi consumînd peste 15%. Cauciucul cucerea cu dificultăţi şi prin lupte, nu numai politico-economice, ci şi militare, noi domenii importante de întrebuinţare. America a fabricat în anul 1929 peste 5,5 milioane de automobile, iar în 1932, numai 1,5 milioane; totalul automobilelor din lume se ridica la 1 ianuarie 1937, după statisticile vremii, la 39 392 729 şi dacă se estimează că fiecare dintre acestea folosea pneuri presupunînd un consum anual de 20 kg cauciuc, în medie, atunci numai industria automobilistică absorbea anual circa 800 000 de tone cauciuc. Deşi lipsa cauciucului nu se mai resimţea în ţările industriale, distribuţia acestuia pe glob era deficitară sub imperiul unor monopoluri naturale sau politico-economice. Oamenilor de ştiinţă, în primul rînd chimiştilor, le revenea sarcina de a găsi noi resurse şi posibilităţi menite să astîmpere foamea de cauciuc a tehnicii şi tehnologiilor perioadei cuprinzînd şi anii celui de-al doilea război mondial. Sinteza cauciucului desfiinţează

monopolul tropical al cauciucului natural, tot așa cum locul unor materii prime clasice fusese luat mai înainte de o serie de materiale artificiale sau de sinteză (indigo, camfor, bumbac, mătase).

1.3. Date preliminare în sinteza cauciucului

Multă vreme, cauciucul a constituit pentru chimiști un subiect interesant din cauza caracteristicilor sale constitutiv-structurale și a remarcabilelor însușiri fizico-mecanice. Primele încercări de caracterizare chimică datează din anii 1761 și 1768, datorindu-se francezului M a c q u e r. Pe la jumătatea secolului al XIX-lea, compoziția cauciucului era încă îndoielnică, fiind după vagi considerente o hidrocarbură. G o o d y e a r publica în anul 1858 un tratat despre cauciuc, într-un volum cu file și coperți din cauciuc vulcanizat; demonstra astfel și una din cele circa 500 de întrebuințări pe care le poate avea cauciucul.

Ca urmare a primei analize reușite în anul 1860, se afirmă că în alcătuirea cauciucului intră izoprenul (C_5H_8). În abordarea și clarificarea unor probleme privind compoziția chimică și structura moleculară a cauciucului a avut un merit deosebit fizicianul și chimistul englez M i c h a e l F a r a d a y (1790—1867). Prin metoda distilării uscate, Faraday indică prezența carbonului și a hidrogenului în hidrocarbura lichidă, obținută prin condensarea fracțiilor degajate după încălzirea cauciucului în vas închis. Rezultatelor sale li se adaugă și cele obținute de chimistul francez G. B o u c h a r d a t, care confirmă rolul de monomer al izoprenului. Astfel, începe să se clarifice caracterul polimeric al cauciucului, mai ales de cînd în anul 1900, W e b e r îi atribuie o constituție în lanțuri lungi, de tipul ... $—CH_2—C(CH_3)=CH—CH_2—CH_2—C(CH_3)=CH—CH_2$. Formula aceasta comporta pre-



cizarea numărului *x*, sau *n*, de motive ori meri, care se repetau în lanț; încă nu se știa dacă unitățile izoprene legate chimic sînt în șir, sau dispuse în inel, în spirală etc. Reconstituirea formulei structurale a cauciucului, inclusiv găsirea gradului polimerizării izoprenului, constituiau obstacole mari pentru analiza chimică premergătoare sintezei cauciucului.

Prima etapă a elaborării cauciucului sintetic, cînd sinteza izoprenului nu intra în discuție, a fost de fapt resintetizarea în laborator a componentelor cauciucului natural. Atît chimistul rus K o n d a k o v, cît și B o u c h a r d a t au folosit ca material inițial izoprenul, realizînd doar un cauciuc natural „sintetic". Cercetătorii au învins dificultățile temporare, căutînd monomeri asemănători ca formulă chimică izoprenului, ușor de sintetizat, și astfel s-a intrat în etapa obținerii unor polimeri cu însușiri de cauciuc. În ajutorul sintezei au venit S v e d b e r g cu centrifuga sa celebră din Upsala, S t a u d i n g e r și colaboratorii săi care, prin măsurători de viscozitate ale unor soluții diluate de cauciuc, au reușit să convingă că însușirile fizice ale cauciucului decurg esențial din însușirea în lanțuri lungi a moleculelor izoprene, din caracterul macromolecular al acestora. Experimente rafinate au dovedit că macromolecula cauciucului natural poate fi caracterizată de un grad de polimerizare *x* cuprins între o mie și două mii; se estima astfel masa moleculară ca avînd limite între 70.10^3 și 140.10^3. Constatările privind polimerizarea, ca și vulcanizarea cauciucului nu erau întotdeauna însoțite și de explicații plauzibile. Existau însă suficiente stimulente care să conducă la

producerea unor omologi ai izoprenului, ca materie de bază pentru obţinerea cauciucului sintetic. Astfel, din uleiul extras cu ajutorul unor bacterii din cartofi, sau din terebentină, s-a obţinut izopren. În anul 1909, Fritz Hofmann reuşea să producă izopren chimic pur prin sinteză din derivatele gudronului cărbunelui de piatră; acest izopren, încălzit, polimeriza dînd cauciuc. Gudronul de huilă fiind neconvenabil, a fost înlocuit, în acelaşi scop, cu metilizopren, extras din acetonă prin reducţie cu aluminiu, în prezenţa unor săruri de mercur. Sinteza cauciucului începea să devină şi un succes industrial cînd au apărut primele anvelope din *Buna* în anul 1936. Cauciucul din cărbune şi var, cu macrolanţuri mai scurte decît acelea ale cauciucului natural, se impune tehnic şi economic.

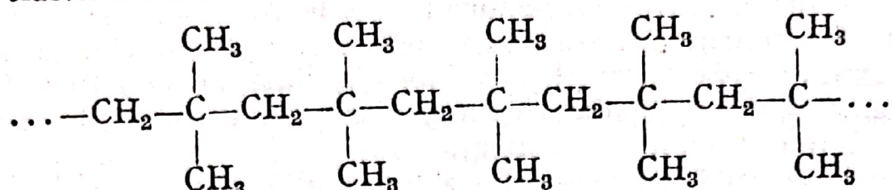
Producerea chimică a cauciucului a fost multă vreme complicată şi costisitoare; W. H. Caroters realiza cloroprenul, înrudit cu izoprenul, pornind de la vinil acetilenă, în timp ce chimiştii de la I. G. Farben-Industrie căutau şi găseau prin butadien, soluţii mai convenabile. Butadienul prin legăturile nesaturate favorizează formarea macrolanţurilor, polimerizarea în condiţii adecvate de temperatură şi presiune. S-a optat în asemenea împrejurări pentru polimerizarea în emulsie, urmărindu-se realizarea unui latex de butadien.

Producerea, relativ dificilă, a mai multor specii de latex şi obţinerea unor cauciucuri sintetice cu proprietăţi diferite urmăreau optimizarea rezistenţei la îmbătrînire, la agenţi chimici, lumină, oxigen, solicitări mecanice etc. Realizarea calităţilor preconizate a presupus cunoaşterea mecanismelor de polimerizare, identificarea agenţilor adecvaţi diferitelor procese elementare, concurente în optimizarea sintezei. Diferitele varietăţi de cauciuc sintetic au proprietăţi şi calităţi care decurg din combinarea şi eşalonarea în procesul polimerizării, a unor factori sau agenţi influenţi, cum sînt iniţiatorii, acceleratorii, inhibitorii etc. Punerea la punct a procedeelor de fabricaţie, determinate de valorificarea a noi resurse, a diversificat şi mai mult gama cauciucurilor sintetice. Petrochimia a dus la realizarea butadienei prin valorificarea gazelor de cracare rezultate din prelucrarea petrolului. Industria cauciucului sintetic capătă noi dimensiuni ca urmare a implicării butadienei în realizarea unor copolimeri, cum sînt, de exemplu, cei cu stirenul, cunoscuţi sub denumirile comerciale Buna S, GR-S, SKS etc. Copolimerul butadienă-stiren poate fi vulcanizat, prezentînd caracteristici mecanice îmbunătăţite după amestecarea sa cu substanţe de întărire. Rezistenţa la îmbătrînire a cauciucului GR-S este cel puţin egală cu aceea a cauciucului natural; amestecurile de GR-S şi cauciuc natural se impun în industria anvelopelor auto.

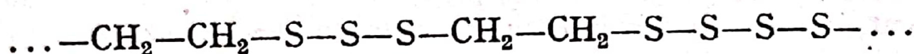
În multitudinea datelor preliminare de sinteză a cauciucului sînt de remarcat şi informaţiile care privesc mai amănunţit relaţiile monomer-polimer-copolimer prin prisma interdependenţelor structură-proprietăţi-aplicaţii. Ştiinţa şi tehnologia cauciucurilor sintetice, intrate în practica şi vorbirea curentă sub denumirea generică, de *elastomeri*, elucidează concludent marea majoritate a aspectelor particulare în interconexiunea lor, avînd ca punct de pornire cunoaşterea aprofundată a substanţelor sintetizabile. Într-un asemenea context pot fi situate şi reacţiile tipice cu semnificaţiile lor fizico-chimice şi tehnologice.

Identitatea fizico-tehnică a oricărui elastomer este cu atît mai bine precizată cu cît limbajul chimic folosit beneficiază de transpuneri riguros adecvate fiecărui caz. Formarea, constituţia, structura şi configuraţia macromoleculei sînt decisive pentru cunoaşterea şi caracterizarea cît mai completă a elastomerului. Calea de la monomer la polimer, la elastomer, nu poate fi redusă doar la transcrierea unor reacţii simple, cum sînt cele privind obţinerea polietilenei

sau polipropilenei din etilenă, respectiv, propilenă; chiar obţinerea poliizobutilenei, aptă prin prelucrare de remarcabile însuşiri elastice, nu trebuie văzută doar la reperul substituirii a doi atomi de hidrogen din formula etilenei cu două grupări metilice ($—CH_3$), pentru a obţine izobutilena. Poliizobutilena, ca şi poliizoprenul, sau polibutadiena, se înscrie cu formula ei ramificată, în clasa elastomerilor:



Valorificarea superioară a hidrocarburilor comportă prelucrări chimice şi ingeniozitate, adesea voalate de simplitatea transcrierii reacţiei de polimerizare. Inserarea atomilor de sulf în catena principală, ca în cazul cauciucului sintetic, numit *tiocol*



trebuie înţeleasă şi privită astfel decît reticularea sau vulcanizarea prin punţi de sulf transversale (*cross-links*). Cuprinderea atomilor de sulf în lanţul principal, ca în cazul tiocolului, face parte dintr-o reacţie chimică, deosebită de procedeul prin care se obţine cauciuc vulcanizat cu 3—8% sulf, sau ebonită, încorporînd peste 30% sulf.

Succesiunea simplă sau compusă, regulată sau întîmplătoare a moleculelor de bază generează importante caractere de unipolimer sau de heteropolimer; ramificarea catenei principale, reticularea, variabile ca densitate şi ordonabilitate, pot fi, de asemenea, cauze ale unor însuşiri fizico-mecanice deosebite, ale compuşilor macromoleculari de tip elastomer. Procesele de formare şi modificare ale macromoleculelor nu pot fi înţelese şi dirijate fără cunoaşterea riguroasă a naturii legăturilor chimice covalente (homopolare) şi electrovalente (ionice), a rolului activ al radicalilor liberi sau al iniţiatorilor polari. Reacţiile de formare a unor noi legături între atomi sau între molecule, identice ori diferite, fie că au caracter de condensare intramoleculară sau intermoleculară, fie că stau la baza reţelei tridimensionale, au fost şi ele permanent în atenţia specialiştilor. Cauciucurile vulcanizate sînt în acest sens polimeri microreticulari cu catene încrucişate, în timp ce polimerii anorganici cicloreticulari, cu apreciabilă elasticitate şi termostabilitate, au calităţi ce decurg din macroreticularea lor spaţială. Legăturile de valenţă primară sau cele de valenţă secundară, coexistente în structura chimică liniară sau spaţială, pot fi evaluate odată cu energiile de valenţă corespunzătoare; se ştie, de exemplu, că ruperea legăturii existente între atomul de carbon şi cel de sulf din cauciucul vulcanizat necesită energii clasic estimabile la 66 000—68 000 cal/mol. Energia de coeziune joacă un rol aparte în formarea macromoleculei, ca proces aditiv; moleculele ordinare sînt caracterizate de energii de coeziune cuprinse între 10^3 şi 10^4 cal/mol. Legarea moleculelor în procesul de polimerizare, care înseamnă şi o reorganizare fundamentală a acestora, presupune bilanţuri energetice dependente de natura monomerului, temperatura şi presiunea de reacţie, o serie de ingredienţi, agenţi etc. Energia totală a unei macromolecule nu poate fi considerată ca fiind proporţională cu numărul x al merilor adiţionaţi, dat fiind că aportul energetic al acestora descreşte cu creşterea gradului de polimerizare. Există totuşi un grad x optim pentru o macromoleculă şi condiţiile genezei ei, după cum se constată că creşterea

gradului de polimerizare afectează evoluția stării de agregare a unui polimer. Exemplul poliizobutilenei este concludent în această privință: pentru $x = 60$ molecule de izobutilenă, substanța este lichidă, devenind vîscoasă la $x = 300$, solid maleabil la $x = 1\ 000$ și, în sfîrșit, asemănătoare cauciucului crud, cînd lanțul ajunge la 2 000 de molecule de bază.

Datele preliminare oricărei sinteze de polimer înalt elastic includ și participarea ingredienților atît de necesari în lărgirea gamei de întrebuințări și de intervale de regim termo-mecanic, proprii diferitelor specii elastomere. Ingredienții, corespunzător aleși și dozați, acționează favorabil asupra unor însușiri ale elastomerilor. Efectul negrului de fum, ca ingredient cu porozitate deosebită, nu poate fi înlocuit ușor de alți ingredienți, dată fiind capacitatea sa de a „arma" cauciucul destinat pneurilor, tuburilor etc. Armarea cauciucului prin plastifiere, ca și realizarea soluției de cauciuc, coagularea și obținerea lui sub formă de crep, au presupus studii și experimente care nu au dat roade decît după decenii de muncă asiduă. Mecanismele de solubilizare, îmbibare, omogenizare, cu implicarea moleculelor mari și doar a anumitor substanțe, sînt favorizate de afinitatea reciprocă a unor grupări chimice prezente atît în macromolecule cît și în moleculele solventului, sau plastifiantului. Moleculele de plastifiant, lichid sau solid, se dispersează prin diferite procedee și tratamente printre catenele lungi ale mediului dispersat; mecanismul plastifierii duce la distanțarea lanțurilor, cu menținerea din loc în loc a unor puncte nodale de coeziune relativ mare. Calitățile plastice sînt influențate după cum predomină dispersia moleculară, sau după cum apar în material agregate globulare sau conglomerate infime de dispersant. Structura tridimensională a elastomerilor favorizează gonflarea sub acțiunea unor solvenți și deci slăbirea unor calități mecanice. Ingredienții de tipul unui produs numit plastisol pot totuși să confere elastomerilor calități mecanice, prin îmbibare.

Plastifierii externe i se adaugă, cu efecte pozitive, plastifierea internă, care constă în modificarea chimică a macromoleculelor, fără intervenția vreunui plastifiant. Copolimerul elastomer stiren-butadienă suferă o asemenea plastifiere prin mărirea în amestecul de reacție a proporției de butadienă.

În prelucrarea elastomerilor și optimizarea folosirii lor specifice în diferite domenii de activitate tehnico-economică, atît agenții de vulcanizare, cît și ingredienții intervin în mecanisme intime și efecte care se traduc practic prin ameliorarea unor proprietăți de primă importanță; astfel, pe lîngă elasticitatea înaltă, legată de flexibilitatea macrolanțurilor, se manifestă util și însușiri superioare de rezistență la uzură, de absorbție a șocurilor mecanice, de termostabilitate etc. Starea sau comportarea particulară a unui cauciuc sintetic este strîns legată de încorporarea oportună a unor substanțe care specializează rolul sulfului și al negrului de fum; dintre acestea se disting monoclorura de sulf, sulfura de seleniu, sulfura de telur, ca și agenții de întărire care sporesc rezistența cauciucului la tracțiune, la sfîșiere, la abraziune, cum sînt carbonatul de magneziu, sulfatul de bariu etc. Oxizii unor metale bivalente (de exemplu, oxidul de zinc, marca M—1, cu cel puțin 99,5% și maximum 0,02% plumb) și unii pigmenți naturali pot activa structurarea cauciucului vulcanizabil. Nu trebuie uitat nici rolul catalitic al unor substanțe; așa, de exemplu, chiar din denumirea comercială a cauciucului sintetic german Buna rezultă că natriul ajută catalitic polimerizarea butadienei. De asemenea, și-au dovedit utilitatea împotriva depolimerizării, degradării sau îmbătrînirii cauciucului o serie de substanțe cu rol stabilizator. Cauciucul stiren-butadienic, clor-cauciucul, cauciucul siliconic etc. au compoziții și structuri macromoleculare care le asigură funcții stabilizatoare remarcabile în raport cu acțiunea agresivă a unor acizi, baze, produși alcalini sau chiar radiații.

39



Capitolul II

STRUCTURA ELASTOMERILOR

2.1. Structuri reprezentative, modele și caracteristici [1—3]

Structura elastomerilor, ca polimeri capabili de stare înalt elastică, are la bază configurația macromoleculară de lanț flexibil. În stare naturală, cauciucul prezintă o structură amorfă, care poate deveni cristalină ca urmare a unor solicitări mecanice de alungire. Cauciucul natural, găsit în latexul plantelor cauciucofore în proporție de 30—40%, alături de 2—3% proteine, 1—2% acizi grași, 1% glucide și 0,3—0,7% săruri minerale, are o structură de microglobule cu diametrul de circa 3 μm. În stare pură, nevulcanizat, cauciucul se prezintă ca o masă translucidă, incoloră sau gălbuie, fiind rău conducător de căldură și de electricitate; are densitatea 0,92.

La temperaturi sub 4°C este dur și casant, devine plastic la 30°C, începe să curgă la peste 40°C. Prin vulcanizare, domeniul său de elasticitate se extinde sensibil, pierzîndu-și autoadezivitatea.

Structura macrolanțului, configurația acestuia, ca și succesiunea unităților monomere sau motivelor constitutive devin secundare în raport cu flexibilitatea lanțului molecular, considerată adesea criteriu de împărțire a polimerilor în plastici și elastomeri. Spre deosebire de polimerii plastici, elastomerii au structură din lanțuri foarte flexibile. Împărțirea după acest considerent este arbitrară dacă se are în vedere influența puternică exercitată de temperatură asupra stării fizice a polimerilor. Este știut că unele materiale plastice, ca de exemplu, polistirenul, sau policlorura de vinil, pot manifesta însușiri de elastomer prin încălzire, în timp ce elastomerii se comportă ca polimerii plastici, la temperaturi relativ joase. Arbitrarul unei asemenea împărțiri este și mai evident în cazul acelor polimeri care la temperatura camerei sînt plastici în stare cristalină și elastomeri în stare amorfă.

Analiza structurală a diferitelor tipuri de materiale elastomere, în condiții normale și comparabile, ilustrează și situează prioritar preocupările și rezultatele privind configurațiile lanțurilor poliizoprenice ale cauciucului natural. Dealtfel, cauciucul se numără, alături de celuloză și de proteinele fibroase ale mătăsii și lînii, printre primele substanțe naturale care au făcut obiectul de studiu al chimiei macromoleculare. Cercetările vizînd stabilirea constituției și configurației acestei hidrocarburi polietilenice stau și ele prin rezultatele obținute la baza chimiei macromoleculare de sinteză.

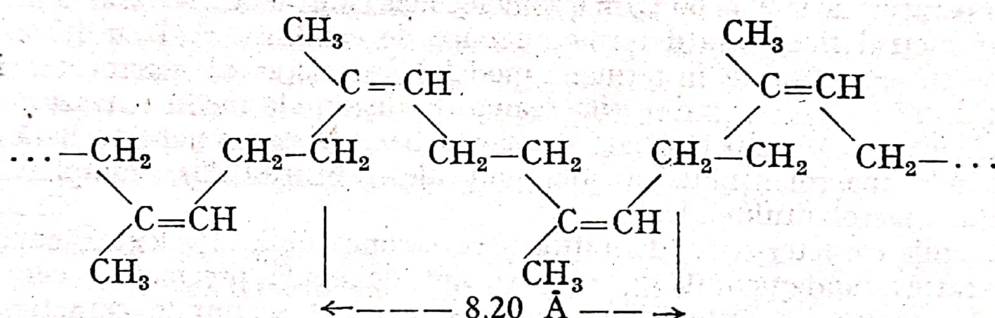
Caracterizarea fizico-structurală a oricărui elastomer, ca sistem macromolecular, include reprezentări și referiri reunind aspecte de constituție, configurație și conformație proprii moleculei polimere. De regulă, prin constituția sau caracterele structural-constitutive ale unei macromolecule se înțeleg: tipul și aranjamentul atomilor, grupelor atomice și substituenților în lanț, precum și succesiunea unităților monomere, particularitățile ramificării și masa moleculară. Configurația conservă legăturile chimice și redă dispune-

rea spațială a substituenților în jurul unui atom particular. Trecerea de la o configurație la alta se face prin ruperea sau reformarea legăturilor chimice. Conformația unei molecule mici, sau mari, se poate schimba prin rotația grupelor atomice în jurul legăturilor simple, fără anihilarea vreunei legături chimice. Tranzițiile conformaționale comportă rotații interne restrictive și dispuneri reciproce, condiționate de numeroși factori.

Studiul structurii elastomerilor și al interacțiunilor specifice la nivelul organizării lor atomo-moleculare presupune, de asemenea, considerarea unor elemente de ordonabilitate sterică, tactică etc., cu implicarea entităților structurale semnificative în ipostaze de izomeri, conformeri, rotameri etc.

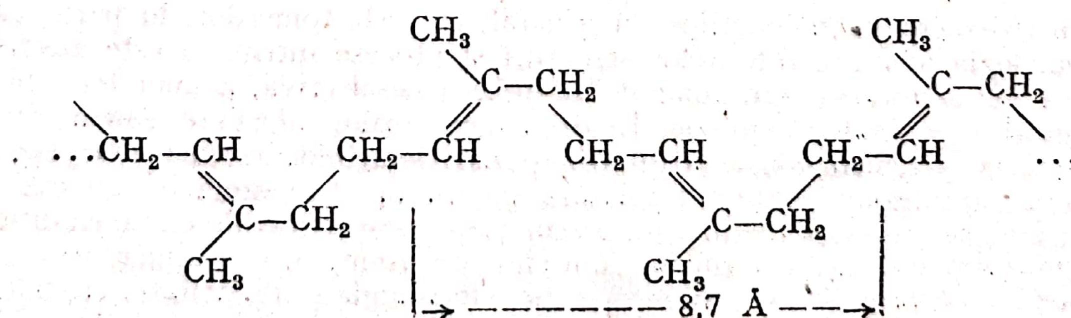
Cauciucul natural este un compus macromolecular caracterizat de stereoregularitatea catenelor sale poliizoprenice. Moleculele izoprene, ca unități de bază sau unități repetabile în catenă, se succed în aranjamente spațiale care dau cauciucului caracter de polimer stereoregulat.

Sînt cunoscute două aranjamente tactice, remarcabile prin caracterul și gradul stereoregularității macromoleculei de poliizopren. Astfel, catena poliizoprenică a cauciucului natural prezintă o configurație 1,4-*cis*-tactică

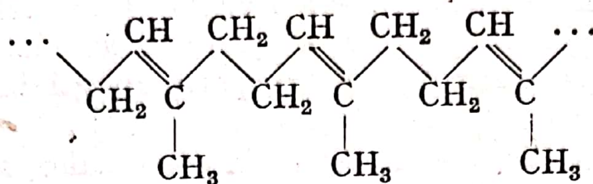


cu o unitate repetabilă, formată din două motive izoprenice. Această configurație, cu atomii de carbon dispuși toți de o parte față de planul legăturilor duble, este marcată, ca de niște defecte sterice, de scurte secvențe legate în 3,4 și doar în proporție de 2 — 3%; configurația 1,4-*cis* se regăsește în 97—98% din catenă. Din datele spectrografiei în infraroșu se deduce și lungimea de 8,20 Å a unității repetabile.

Al doilea tip de aranjament tactic este întîlnit în configurația 1,4-*trans* a catenei izoprenice de gutta-percha, sau de balata. Sînt cunoscute și descrise în literatura de specialitate două forme ale acestor izomeri ai cauciucului natural. Forma α:



cu atomii de carbon dispuşi în acelaşi plan; se obţine răcind lent gutta-percha încălzită la 70°C. În forma β se adoptă un model necoplanar al dispunerii atomilor de carbon:



Această formă, obţinută prin răcire rapidă, are o periodizare de 4,8 Å.

Atît gutta-percha, cît şi balata provin din latexul unor plante cauciucofore *(Sapotacee)*, fiind dure la temperatura ordinară; la peste 50°C devin elastice, topindu-se spre 130°C. Sînt întrebuinţate ca materiale termoplastice, avînd şi remarcabile calităţi electroizolante. Au aplicaţii în tehnica unor cabluri submarine, în confecţionarea curelelor de transmisie, a unor adezivi etc. Devin friabile, sau autoadezive, sub acţiunea apei şi a luminii. Prin vulcanizare cu sulf, îşi pierd calităţile mecanice, interesante practic. Adiţionarea de cauciuc şi antioxidanţi le încetineşte îmbătrînirea.

Sînt cunoscute şi clasificate internaţional 8 tipuri cu 35 varietăţi de cauciuc natural, avînd masa moleculară M cuprinsă între $7 \cdot 10^4$ şi $2{,}5 \cdot 10^6$. În intervalul de temperaturi de la 0° la 60°C, macromoleculele cauciucului natural neplastifiat au parametrul flexibilităţii termodinamice de echilibru egal cu 1,71; acest parametru se defineşte în termenii modelului statistic al macrocatenei prin raportul $\langle r^2\rangle^{1/2}/\langle r_0^2\rangle^{1/2}$, cînd se ţine seama de distanţele medii pătratice dintre capetele macrocatenei perturbate şi neperturbate. Distanţa neperturbată $\langle r_0^2\rangle^{1/2}$ corespunde macrolanţului cu joncţiuni ale subentităţilor, complet libere (modelul macrolanţului ideal).

Mărimile caracteristice, definiţiile şi interconexiunile lor legice, cunoscute din literatura fundamentală de polimeri, sînt, de regulă, precizate în contextele care le presupun ca primordiale. În acest context se impun caracteristicile structurale şi conceptele implicînd definiţii şi termeni adecvaţi preocupărilor imediate.

Mulţimea şi diversitatea modelelor analogice, ca şi utilitatea similitudinilor intuite în caracterizarea şi descrierea fizico-chimică a compuşilor macromoleculari subsumează, adesea, definiţii şi terminologii discutabile, mai ales formal decît ştiinţific. Scopul şi unghiul examinării unui concept nu epuizează relatarea şi nici nu o denaturează prin termeni şi denumiri proprii contextului.

Macromolecula, molecula polimeră, lanţul molecular, catena principală, macrolanţul etc. sînt denumiri sinonime, care redau esenţial semnificaţia, sau genul proxim, unanim recunoscute pentru una şi aceeaşi entitate de bază, proprie, pînă la alte specificări, tuturor sistemelor polimere. Molecula ordinară, micromolecula, molecula de bază, unitatea monomeră etc. denumesc, de regulă, entitatea de bază a macromoleculei.

În fizico-chimia polimerilor, în general, şi a elastomerilor, în particular, terminologia aferentă diferitelor structuri şi procese intrinseci este afectată uneori de adaptarea, sau chiar de adoptarea neselectivă, a unor termeni şi denumiri care produc confuzie. În lipsa denumirilor adecvate, sau în cazul folosirii unor termeni consacraţi internaţional, de neînlocuit fidel şi elegant cu sinonimi autohtoni, contextul relatării comportă elemente edificatoare. În acest sens se impun şi distincţiile presupuse de semnificaţiile circumstanţiale ale unor reprezentări şi termeni, cum sînt, de exemplu, conformer, rotamer, izomerism *cis-trans* şi D-L, stereospecific, stereoreglare, tacticitate, cristalini-

tate, cristalizare ş.a.m.d. Cristalinitatea poate fi acceptată ca o tendinţă, iar cristalizarea şi gradul de cristalizare pot să definească stări şi repere ale comportării fizice proprii, de exemplu, unui elastomer ordinar amorf. Semnalarea unor fapte şi aspecte în termenii surselor de informare şi documentare ştiinţifică indicate uzual în referirile bibliografice corespunzătoare constituie un mod practicat, sau recomandabil.

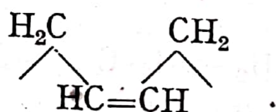
Avînd în vedere asemenea criterii de caracterizare şi relatare ştiinţifică, în condiţiile complexităţii şi diversificării structurilor şi proprietăţilor sistemelor macromoleculare, este necesar, totodată, să se eşaloneze logic şi eficient preocupările şi rezultatele fundamentale, care dau contur şi actualitate domeniului. Interpretarea simplistă, exprimarea lapidară, ca şi tratarea amplă pot afecta în egală măsură inteligibilitatea şi valoarea informaţiei.

Datele şi informaţiile enciclopedice privind diferitele tipuri şi varietăţi de cauciuc natural pot prezenta un interes ştiinţific de necontestat din punct de vedere istoric şi instructiv, dar amploarea şi utilitatea celor referitoare la elastomerii moderni îi fac pe aceştia şi mai importanţi pentru cercetarea de dezvoltare şi tehnologia actuală. Structura şi caracteristicile fizico-chimice ale elastomerilor comportă interesante corelări teoretice şi experimentale puse în slujba unor importante obiective tehnico-economice.

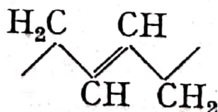
2.1.1. Descrierea sumară a cîtorva caracteristici structurale şi particularităţi fizico-chimice remarcabile ale unor elastomeri de interes practic poate fi utilă în dezvoltarea şi aprofundarea preocupărilor teoretice şi aplicative ulterioare introducerii noţiunilor elementare. Tabelele cu date şi reprezentările grafice conţin adesea informaţii sistematice şi cuprinzătoare, dar comentariile de rigoare nu le susţin întotdeauna cu interpretările decurgînd din rolul lor auxiliar.

Cauciucurile butadienice, ca produse ale polimerizării butadienei, pot ilustra, alături de cauciucurile menţionate mai înainte prin cîteva date, că deşi au o structură relativ simplă, prezintă caracteristici şi întrebuinţări dintre cele mai variate. Spre deosebire de polimerii butadienei, care nu posedă proprietăţi similare cauciucului, acest tip prezintă microstructuri dependente de natura catalizatorului şi de condiţiile polimerizării.

Folosirea unui catalizator complex Ziegler-Natta, pe bază de cobalt, conduce la obţinerea unui cauciuc butadienic cu lanţ macromolecular conţinînd 93—98% verigi structurale de tip 1,4-*cis*



În acelaşi lanţ butadienic, mai sînt cuprinse şi verigi 1,4-*trans*



în proporţie de 1—5%, cărora li se adaugă 1—4% verigi de tip 1,2.

Catalizatorii pe bază de nichel, sau de titan, nu schimbă prea mult, faţă de precedenţii, proprietăţile şi caracteristicile structurale ale cauciucului butadienic obţinut cu ajutorul lor. Conţinutul procentual al diferitelor tipuri de verigi structurale rămîne între 1 şi 7% pentru configuraţia 1,4-*trans*, ca şi pentru configuraţia neregulată 1,2.

Cauciucul butadienic, polimerizat catalitic cu litiu organic, are în macrolanţ 32—52% configuraţii 1,4-*cis*, 42—58% configuraţii 1,4-*trans* şi 8—15% de tip 1,2.

Indicele polimolecularităţii $\langle M_w \rangle / \langle M_n \rangle$ atinge valoarea 7,3 pentru cauciucul obţinut cu nichel şi 8,7 pentru cel obţinut cu cobalt. Densitatea acestor cauciucuri este cuprinsă între 0,90 şi 0,92. Masa moleculară medie numerică $\langle M_n \rangle$ variază în funcţie de natura catalizatorului între $7 \cdot 10^4$ şi $2{,}8 \cdot 10^5$.

Flexibilitatea macrolanţurilor de cauciuc butadienic este aproape la fel de mare ca şi aceea a cauciucului natural. Valorile coeziunii moleculare în cauciucurile butadienice stereoregulate sînt mai mici decît cele corespunzătoare cauciucului natural, sau altor cauciucuri. Creşterea conţinutului de verigi 1,2 în macromolecula de cauciuc butadienic duce la creşterea coeziunii molare.

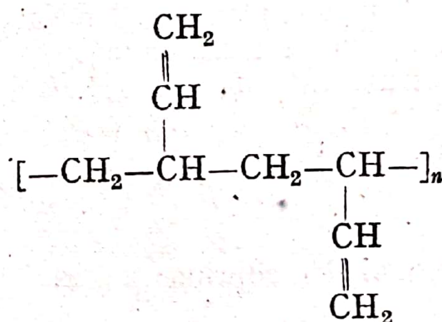
Cauciucul butadienic cu lanţuri avînd mai mult de 80% verigi 1,4-*cis* cristalizează atunci cînd este răcit. Reducerea conţinutului de verigi cu configuraţie *cis*, micşorarea masei moleculare şi vulcanizarea conduc la coborîrea vitezei şi gradului cristalizării cauciucurilor butadienice.

Sub acţiunea radiaţiilor γ, a luminii ultraviolete, a diferiţilor agenţi chimici etc., cauciucurile butadienice stereoregulate manifestă izomerism *cis-trans*.

Polimerizarea în emulsie a butadienei în prezenţa persulfaţilor, sau a apei oxigenate, duce la obţinerea de lanţuri mai puţin ramificate decît în cazul polimerizării în prezenţa sodiului.

Sub influenţa catalizatorilor redox, polimerizarea în emulsie a butadienei a impus încă un elastomer, numit *cauciuc PB*, depăşindu-se astfel stadiul cauciucurilor de tip Buna, sau al celor de clorbutadienă, denumite *sovpren* (U.R.S.S), *neopren* (S.U.A.) etc. Descoperirea catalizei stereospecifice a permis, aşadar, realizarea unor elastomeri de sinteză similari cauciucului natural, concurat direct de polibutadiena *cis*-1,4.

Tot elastomeri sînt şi *polibutadienele* 1,2-izotactică şi 1,2-sindiotactică. Prima, cu structură izotactică, poate cristaliza pînă la indici de cristalinitate de 45%, avînd densitatea de 0,96 g/cm³; se topeşte la 120—126°C. Polibutadiena 1,2-sindiotactică are macromolecule cu configuraţie în zigzag



spre deosebire de polibutadiena izotactică, cu configuraţie macromoleculară elicoidală, se topeşte la 154—156°C, avînd un grad de cristalizare de maximum 75%.

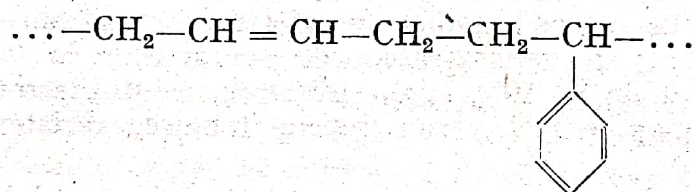
Cauciucul polibutadienic este supus vulcanizării sau plastifierii, căpătînd astfel ca şi prin amestec cu cauciuc natural sau/ şi copolimeri butadien-stirenici proprietăţi mecanice şi de prelucrare sensibil îmbunătăţite. Totuşi, alegerea şi încorporarea diferiţilor parteneri, umpluturi, ingredienţi etc. se soldează doar cu ameliorări parţiale ale caracteristicilor de rezistenţă şi de stabilizare, ca urmare a indicelui ridicat de polimolecularitate, a coeziunii molare reduse etc.

Elastomerii polibutadienici îşi găsesc aplicaţii în confecţionarea benzilor transportoare, la izolarea cablurilor, în diferite ramuri ale economiei, încălţăminte etc. Unele din însuşirile şi întrebuinţările lor pot fi regăsite examinînd copolimerii înrudiţi.

Elastomerii termoplastici prezintă un interes deosebit ca materiale polimere, care în condiţii de exploatare manifestă înaltă elasticitate la deformaţii reversibile, iar la temperaturi relativ ridicate curg ca termoplasticele.

2.1.2. Polibutadien-stirenul este un material termoelastoplastic care prezintă calităţi excelente de elasticitate, flexibilitate şi rezilienţă pînă la −50°C, fără a comporta vulcanizare. Cauciucurile butadien-stirenice, rezultate din copolimerizarea butadienei cu stirenul, se disting, într-o largă gamă de tipuri şi sortimente, după condiţiile polimerizării şi natura ingredienţilor de umplutură. Intervalul temperaturilor de utilizare convenabilă şi prezenţa sau absenţa ingredienţilor sînt marcate, după denumire, prin patru cifre; aşa, de exemplu, 1 000—1 099 semnifică mărcile de fabricaţie fără umplutură, rezistente la temperaturi ridicate.

Condiţiile de obţinere a acestor copolimeri presupun polimerizarea în emulsie apoasă (cu un săpun emulgator şi un iniţiator) a amestecului de butadienă şi stiren, la temperatura de 50°C şi presiunea de circa 3 atmosfere. Structura de lanţ a macromoleculei



coexistă cu numeroase legături încrucişate, care suplimentează rigiditatea elastomerului şi îi reduc solubilitatea. Folosirea, la polimerizare, a unui compus de sulf, ca modificator, atenuează efectele improprii scopului urmărit, contribuind la reducerea masei molare în consens cu procedeele de prelucrare ulterioară. Copolimerizarea la 5°C duce la caracteristici mecanice de elasticitate şi rezistenţă, superioare elastomerului omolog obţinut la 50°C.

În macromolecula cauciucului butadien-stirenic, verigile structurale cu configuraţii *cis* sau *trans* sînt de circa patru ori mai numeroase decît cele de tip 1,2. Micşorarea temperaturii de polimerizare duce la creşterea proporţiei de verigi 1,4-*trans*. Verigile de lanţ, sau subentităţile structurale care conţin stiren, sînt statistic distribuite în macromolecula caracteristică elastomerului.

Elastomerii sintetici de acest tip au masa moleculară (determinată viscozimetric) cuprinsă între $1{,}5 \cdot 10^5$ şi $4 \cdot 10^5$; sînt amorfi şi nu cristalizează. Raportul maselor de butadienă şi stiren poate fi 50/50, 70/30 şi 90/10. Densitatea variază între 0,90 şi 1. Temperatura lor de vitrifiere scade cu reducerea conţinutului în stiren de la −13°C la −74°C, depinzînd şi de temperatura reacţiei de copolimerizare; de exemplu, pentru raportul 90/10 obţinut la 55°C, temperatura de vitrifiere este $T_v = -70$°C, fiind mai mică ($T_v = -74$°C) pentru elastomerii obţinuţi la 50°C.

Se dizolvă în hidrocarburi aromatice şi alifatice, fiind relativ rezistenţi la acţiunea solvenţilor pe bază de cetone. Sînt superiori cauciucului natural prin rezistenţa la acţiunea apei.

Au densitatea energiei de coeziune de 65,6—73,1 cal/cm³.

Clorurarea cu 55—62% face aceşti elastomeri utilizabili ca învelişuri protectoare, sau cleiuri de lipit gumă cu metal. Prezenţa grupărilor fenilice

laterale le conferă rezistență la acțiunea diferitelor radiații ionizante, fiind astfel superiori altor cauciucuri sintetice. Nu sînt însă la fel de stabili în raport cu căldura, lumina, oxigenul sau ozonul, care le pricinuiesc restructurări și deprecieri ale însușirilor fizico-mecanice. Împotriva degradării prin depozitare, sau a îmbătrînirii, se dovedește utilă încorporarea a 1—3% de substanțe stabilizatoare (poligard, neozon D, BLE—25). Îmbunătățirea proprietăților mecanice și a caracteristicilor de prelucrare tehnologică comportă încorporarea anumitor substanțe de întărire, sau chiar vulcanizarea. Copolimerizarea radicalică a butadienei cu α-metilstiren, în loc de stiren, conduce la obținerea cauciucului sintetic Carom (cauciuc românesc). Amestecurile de cauciucuri sintetice GR-S, SKS, Buna S etc. cu cauciuc natural ating parametri fizico-mecanici și utilități de importanță industrială, îndeosebi în domeniul anvelopelor.

Elastomerii butadien-stirenici de joasă temperatură (polimerizați la 5°C) au proprietăți tehnologice superioare celor obținuți prin polimerizare la 50°C. Procentul ridicat de stiren afectează condițiile de prelucrabilitate, odată cu proprietățile tehnologice. Temperatura de vulcanizare a acestor elastomeri, cu sulf este cuprinsă în intervalul 143—180°C. Vulcanizarea cu peroxizi se face la 180—210°C. Vulcanizatele plastifiate cu negru de fum întrec în elasticitate rezistență la sfîșiere, termostabilitate, însușiri de termoformare, rezistență la întindere, la flexionare, uzură etc. cauciucul natural vulcanizat. După proprietățile dielectrice, elastomerii butadien-stirenici sînt comparabili cu vulcanizatele cauciucului natural; rezistivitatea lor de volum este de $7 \cdot 10^{14}$ ohm·cm.

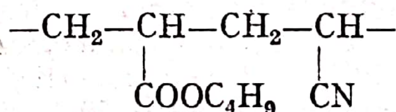
La un conținut de 8—10% stiren adiționat, acești elastomeri servesc la confecționarea unor articole, sau repere tehnice, rezistente la temperaturi joase.

Elastomerii butadien-stirenici pot sta și la baza materialelor folosite pentru rezistența și stabilitatea lor în raport cu acțiunea radiațiilor γ.

Aproximativ două treimi din producția mondială anuală, cifrată la mai multe milioane de tone, se consumă în industria automobilistică, fiind astfel cele mai răspîndite cauciucuri sintetice.

2.1.3. Cauciucurile acrilice se adaugă elastomerilor, descriși mai înainte, ca produși de copolimerizare a esterilor acrilici cu diferiți monomeri vinilici. Caracteristicile fizico-structurale ale celor mai interesanți dintre aceștia, copolimerii butilacrilatului cu acrilonitrilul, sînt, pe scurt, următoarele:

— au structura amorfă caracterizată de macromolecule liniare cu molecula de bază



—masa moleculară medie-numerică, $7 \cdot 10^5 < \overline{M}_n < 1{,}7 \cdot 10^6$;

— densitatea, $1{,}02 < \rho < 1{,}05$;

— temperatura de vitrifiere T_v, pînă la —35°C;

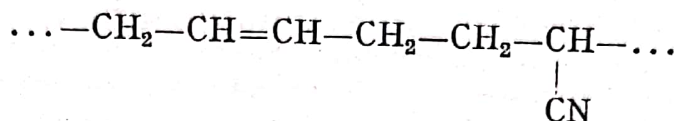
— căldura specifică cuprinsă între 1,88 și 1,93 kJ/kg·K.

Cauciucurile acrilice își conservă proprietățile atît la întuneric cît și la lumină, chiar și fără stabilizatori. Se plastifiază și se prelucrează fără dificultate, deși nu au deosebite proprietăți tehnologice sau o elasticitate remarcabilă. Vulcanizate adecvat, aceste cauciucuri rezistă bine la acțiunea unor solvenți, uleiuri etc., servind la confecționarea de repere de etanșare, curele de transmisie, benzi de transport, căptușeli de cisterne și rezervoare petroliere, obiecte

decorative, pneumatice etc. Adezivii din cauciucuri acrilice sînt eficienți în contact cu sticla, aluminiul, fibrele poliamidice, țesăturile celulozice și de alte proveniențe.

2.1.4. Cauciucurile butadien-nitrilice obținute prin copolimerizarea butadienei și acrilonitrilului în emulsie apoasă, sub acțiunea unor inițiatori radicali liberi, la 5°, sau la 28°C, constituie, de asemenea, o grupă aparte de elastomeri cu largă aplicabilitate.

Macromolecula acestor copolimeri are o structură de lanț



în care verigile de butadienă cu configurație 1,4-*trans* predomină. Elastomerii de temperatură ridicată, obținuți la 28°C, au macrolanțuri în care verigile *cis* și *trans* se găsesc în raport 12,4/77,6 cînd acrilonitrilul adiționat intervine în cotă de 28%. Descreșterea temperaturii de copolimerizare duce la creșterea proporției de verigi 1,4-*trans*. Configurațiile 1,2 ale butadienei nu depășesc 10%.

Subentitățile acrilonitrilice au în macromoleculă o distribuție neregulată și reprezintă un conținut de 30% cînd la reacția de copolimerizare au intrat la 75%, după masă, butadienă, 25% acrilonitril.

Masa moleculară, obținută osmometric, are limitele $2 \cdot 10^5 < \overline{M}_n < 3 \cdot 10^5$.

Acești copolimeri, de tip cauciuc, sînt amorfi și nu cristalizează; sînt solubili în acetonă, în hidrocarburi aromatice, avînd în acestea din urmă, o solubilitate care descrește cu creșterea proporției de acrilonitril.

Spre deosebire de cauciucul natural și de elastomerii butadien-stirenici, prezintă o serie de particularități legate de prezența grupărilor nitrilice polare în macrolanțuri. Astfel, cauciucurile butadien-nitrilice au rezistență remarcabilă la acțiunea hidrocarburilor alifatice și aromatice, precum și a unor derivați ai petrolului; proprietățile lor dielectrice sînt relativ slabe.

Densitatea lor crește de la 0,943 la 0,986 g/cm³ prin creșterea conținutului de acrilonitril; temperatura de vitrifiere crește, în aceleași condiții, de la —55 la —32°C. Permitivitatea relativă se dublează practic, atunci cînd se dublează și conținutul în acrilonitril, fiind 6,4 la 20% și 12 la 40% acrilonitril. Pentru aceleași procente de acrilonitril, acești elastomeri au rezistivitatea electrică de volum, $6{,}5 \cdot 10^{10}$, respectiv, 10^9 ohm·cm.

Legăturile duble din lanț favorizează reacțiile cu clor și mercaptani, sau cu alte substanțe și combinații, astfel încît se ajunge la o anumită rigidizare a elastomerilor de acest tip. Însușirile plastice și de prelucrare tehnologică sînt și ele ameliorate prin reacții la nivelul legăturilor duble din catenele secundare.

Prin încălzire și iradiere se produc structurări care depind de conținutul în acrilonitril al elastomerilor; stabilitatea lor este maximă la acțiunea radiațiilor ionizante, cînd acest conținut este de circa 35%. Cîteva procente de antioxidanți (0,5—3%) în sistemul copolimerizabil conferă stabilitatea corespunzătoare produșilor obținuți. Firmele producătoare livrează elastomerii butadien-nitrilici sub formă de plăci, brichete, benzi, pulberi etc.; sînt livrați de asemenea și sub forma de cauciuc lichid.

Se amestecă mai ușor cu policloroprenul decît poliizoprenul. Cu fenol-formaldehidele sub formă de rășini dau amestecuri cu proprietăți tehnologice superioare; crește astfel rezistența la tracțiune, se micșorează remanența la compresiune a vulcanizatelor, se mărește rezistența la uzură, la acțiunea uleiurilor etc.

Plastifierea şi întărirea lor se realizează frecvent cu ajutorul cauciucurilor polisulfidice, al copolimerilor stirenului cu acrilonitril etc. Cu ajutorul unor umpluturi minerale ca ZnO, MgO, TiO_2, vulcanizatele capătă o pronunţată termostabilitate.

Se prelucrează tehnologic cu aceleaşi mijloace, sau instalaţii uzinale, care se folosesc curent în cazul cauciucului natural, cauciucurilor butadien-stirenice etc. Mai uşor se prelucrează elastomerii de joasă temperatură, adică cei obţinuţi la 5°C.

Prepararea amestecurilor se face prin vălţuire, malaxare şi alte procedee care presupun anumite temperaturi de lucru şi reţete. Ordinea introducerii ingredienţilor este o condiţie importantă. Durata vulcanizării la 143°C este de circa o oră, iar la 180°C scade la cîteva minute. Vulcanizarea la temperatură mare şi durată scurtă conferă elastomerilor respectivi parametri de elasticitate, duritate şi uzură favorabili prelucrării. Vulcanizarea prin radiaţii ionizante duce la creşterea comparativă a vitezei de reticulare; viteza de formare a reţelei este mai mare decît în cazul cauciucului natural, al copolimerilor butadien-stirenici, natriu-butadienă etc.

Elastomerii cu această structură pot fi termovulcanizaţi, fără oxigen, în 1—2 ore şi la 200°C. Creşterea conţinutului de acrilonitril afectează rezistenţa la temperaturi joase, elasticitatea şi impermeabilitatea la gaze. Vulcanizatele prin iradiere au rezistenţa la tracţiune de 23—30 MN/m^2 şi alungirea relativă de circa 450%; au deformaţia remanentă la compresiune mai mică decît a celorlalte vulcanizate. Stabilitatea elastomerilor butadien-nitrilici la acţiunea derivatelor petrolului este remarcabilă, fiind slabă faţă de benzen, toluen, acetonă, anilină, furfurol, brom şi altele.

După proprietăţile lor dielectrice, aceşti elastomeri depăşesc sensibil cauciucul natural sau copolimerii butadien-stirenici. Datorită proprietăţilor fizico-chimice şi tehnologice îşi găsesc multiple aplicaţii în industria automobilistică, aeronautică, poligrafică, petrolieră, electrotehnică etc.

2.1.5. Alţi elastomeri sintetici, importanţi prin aplicaţiile decurgînd din caracteristicile lor structurale şi fizico-chimice, se impun preocupărilor curente fără sistematizări ierarhice nete. Astfel, *cauciucul butilic* poate fi considerat ca avînd o identitate fizico-chimică şi tehnologică comparabilă cu aceea a elastomerilor descrişi sumar, mai înainte. În pofida denumirii improprii, butil-cauciucul face parte din categoria copolimerilor izobutilenei cu mici cantităţi de butadienă, sau de izopren. Cele cîteva procente de izopren (1—5%) adăugate izobutilenei în reacţia de copolimerizare imprimă cauciucului butilic însuşiri care explică importanţa sa practică. Proprietatea sa primordială şi anume, o remarcabilă impermeabilitate la gaze, îl face să depăşească evident rolul deţinut mai demult de cauciucul natural în industria camerelor cu aer şi a pneurilor de automobil sau de avion. Anvelopele fără camere de aer se fac din cauciuc butilic.

Macromolecula cauciucului butilic conţine subentităţi izoprene adiţionate în poziţie 1,4, avînd o concentraţie molară a legăturilor nesaturate doar de 0,6—3%. În condiţiile copolimerizării cu anumiţi agenţi, la temperaturi cuprinse între —50° şi —90°C, au masa macromoleculară $M = (2,5—3)10^5$; unii elastomeri produşi industrial ating valori $7 \cdot 10^5$. Deşi amorfi, cristalizează la alungiri relative de peste 500%.

Cauciucul butilic are densitatea 0,92 g/cm^3 la 27°C, temperatura de vitrifiere de —69°C, densitatea energiei de coeziune 64,8 cal/cm^3, căldura specifică 1,94 $kJ/kg \cdot K$, permitivitatea relativă 2,1—2,35. Avînd un coeficient ridicat

de împachetare macromoleculară, cauciucul butilic este depășit doar de tiocoli în privința impermeabilizării la gaze.

În privința stabilității fizico-chimice și a rezistenței la acțiunea unor factori ca lumina, oxigenul, ozonul, solvenții etc. sînt de remarcat comportări comparabile cu ale altor elastomeri sintetici, în condiții de ameliorare a parametrilor implicați de la caz la caz. Cauciucul butilic este ușor structurabil sub acțiunea radiațiilor ionizante; apa, acizii, unele uleiuri vegetale și săruri minerale nu îi afectează stabilitatea. În funcție de antioxidanți poate avea diverse nuanțe de galben, în timp ce ingredienții cu funcții de vulcanizare, plastifiere etc. îi îmbunătățesc, după rețete și condiții adecvate, însușirile de prelucrare tehnologică. Prelucrarea la temperaturi ridicate și în prezența unor promotori adecvați sau a unor umpluturi ca negrul de fum, caolinul etc. conduce la mărirea rezistenței la tracțiune, la uzură, la abraziune ș.a.m.d.

Se amestecă cu poliizobutilena, polietilena și cu copolimerii izobutilenei și stirenului; aceste amestecuri dau produși vulcanizați cu duritate remarcabilă și bune proprietăți dielectrice. Negrul de fum cu marca ISAF, HAF, FEF, în proporție relativ mare, devine determinant pentru optimizarea modulului de elasticitate și a altor caracteristici mecanice; rezistența la tracțiune și la rupere, sau la sfîșiere, cresc datorită încorporării și dispersării fine a unor umpluturi minerale, cum sînt, de exemplu, SiO_2, ZnO, TiO_2 și altele, care îmbunătățesc totodată și termostabilitatea cauciucului butilic.

Vulcanizarea cu sulf nu permite folosirea elastomerului la temperaturi peste 135°C. Formarea unor punți transversale de tip C—N, ca urmare a folosirii anumitor agenți de vulcanizare (dibenzoat), asigură termostabilitatea elastomerului vulcanizat pînă la 175°C. Legăturile C—C și C—O—C conferă de asemenea termostabilitatea lor și elastomerului, adecvat modificat prin vulcanizare cu alchilfenol-formaldehide sub formă de rășini. Totuși, diferiții produși vulcanizați au o elasticitate redusă și proprietăți fizico-mecanice care depind în primul rînd de polimerul de proveniență.

Cauciucul butilic concurează puternic cauciucul natural prin durata de exploatare a diferitelor produse și articole fabricate din el; această durată este adesea dublă față de aceea a produselor din cauciuc natural. Diversitatea utilizărilor acestui elastomer este cel puțin la fel de întinsă și eficientă ca și aceea a tuturor celor anterior caracterizați din acest punct de vedere. Se folosește ca izolator al cablurilor de joasă și înaltă tensiune, fiind material de bază în producerea unor rășini spongioase, a unor repere tehnice de ermetizare etc.

Cauciucul clorbutilic, rezultat din clorurarea cauciucului butilic, conține 1,1—1,3% clor și are în macromoleculă atomii de clor dispuși în poziția α față de legăturile duble ale verigilor izoprenice. Prin mobilitatea lor, atomii de clor favorizează reacția de vulcanizare și viteza acesteia. Elastomerul clorbutilic are caracteristici mecanice și rezistență la îmbătrînire superioare omologului neclorurat.

Cauciucul brombutilic, obținut ca precedentul, dar cu 2—3% brom în loc de clor, este și mai propice vulcanizării, avînd însușiri comune cu acesta. Are și el calități de adeziv la interfața unor materiale stratificate, sau în cazul protejării metalelor cu gumă.

Cauciucurile butilice halogenate servesc la căptușirea pneurilor fără camere de aer, la confecționarea unor articole de interes imediat pentru activitatea tehnico-medicală, sau pentru industria alimentară.

Din copolimerii clorurii de viniliden cu esterii acrilici, sau din terpolimerul clorură de vinil — clorură de viniliden — acrilat se obțin, fără plastifianți, pelicule cu înalte calități elastice.

Copolimerii clorurii de viniliden cu butadienă sînt materiale de tip cauciuc (sau cauciucoase) care dau vulcanizate superioare cauciucului butadienic, în privința stabilității chimice, a rezistenței la solvenți și a comportării ignifuge.

Un interes deosebit prezintă elastomerii cu destinație specială, care alături de cei de interes comun, lărgesc extraordinar de mult și util gama materialelor cauciucoase (de tip cauciuc, sau similare cauciucului), permițînd prin numeroase particularități de comportare satisfacerea exigențelor actuale de exploatare. Procedeele și modalitățile moderne ale chimiei de sinteză și ale tehnologiei cu ample implicări ale fizicii stau la baza realizării a peste 50 000 de produse tehnico-economice, articole și accesorii de strictă utilitate, menite să răspundă corespunzător unor extrem de variate funcționalități. Multipolimerizarea bazată pe construcția și arhitectura, sau chiar decorarea, macromoleculei fundamentale dintr-un bipolimer, terpolimer etc. contribuie ingenios și practic la diversificarea elastomerilor sintetici. G. N a t t a a reușit să obțină polipropilene stereosecvențate, caracterizate de macromolecule conținînd secvențe atactice și tactice dispuse alternativ. Aceste polipropilene sînt similare elastomerilor, prezentînd însușiri elastice datorită domeniilor amorfe și avînd unele proprietăți mecanice conferite de cristalinitatea domeniilor formate din secvențe tactice (izo- și sindiotactice). Domeniile cristaline pot fi considerate ca o rețea generată prin vulcanizarea unui elastomer. Totuși, o asemenea reticulare a cristalitelor substituie doar în parte vulcanizarea propriu-zisă a cauciucurilor sintetice. În schimb, copolimerii propilenă-etilenă dețin calități proprii elastomerilor din care se fac, de exemplu, anvelope sau benzi transportoare. La fel se poartă și unii polimeri sintetici ai izobutilenei, care numai în amestec, fie cu compoziții plastice, fie cu cauciuc capătă însușiri de elastomer. Adiționarea negrului de fum influențează favorabil reunirea adecvată a parametrilor de elasticitate și tenacitate, făcîndu-i astfel mai rezistenți la tracțiune, la rupere sau la sfîșiere.

Monomerii de izobutilenă, ca și acei de acetat de vinil, stiren, metilmetacrilat, acrilonitril etc., adiționați convenabil în macromolecule care mai conțin clorură de viniliden și butadienă, pot juca rol de modificatori, conducînd la realizarea unor sisteme elastomere cu proprietăți fizico-chimice superioare, în anumite privințe, cauciucului butadien-stirenic. Așa este compusul macromolecular obținut din 15% izobutilenă, 30% butadienă și 55% clorură de viniliden. Copolimerizarea hidrocarburilor diene cu vinilpiridine, sau cu derivate alchilice, duce la obținerea cauciucurilor vinilpiridinice, solide sau lichide. Masa moleculară a elastomerilor solizi este $(5-15)10^4$, fiind amorfi și avînd o temperatură de vitrifiere care variază între —50°C și —70°C, după proporția comonomerilor vinilici. Grupările piridinice participă activ la diverse reacții chimice, în timp ce vulcanizarea acestor elastomeri poate avea loc fără ingredienți, cu ajutorul ZnO. Elastomerii lichizi au masa moleculară $2 \cdot 10^3 < M < 15 \cdot 10^3$. Densitatea cauciucurilor vinilpiridinice este cuprinsă între 0,92 și 0,98 g/cm³. Vălțuirea, malaxarea, calandrarea și alte procedee de prelucrare a acestor elastomeri nu prezintă dificultăți sau particularități ieșite din comun. Rezistența la tracțiune este între 23,7 și 33,1 MN/m², avînd alungirea relativă de 616—650% și deformația remanentă la o asemenea încercare, de 21—22%. Prin astfel de parametri se înscriu în rîndul elastomerilor cu aplicabilitate specifică.

Hidrogenarea cauciucurilor este un procedeu prin care se conferă cauciucului natural și unor elastomeri sintetici rezistență ridicată la încălzire, la acțiunea oxigenului, ozonului și solvenților. Produșii hidrogenați, denumiți și *hidrocauciucuri*, au proprietăți fizico-mecanice dependente de adiționarea hidrogenu-

lui la legăturile multiple, de structura cauciucului de bază. Cu cît este mai mică masa molară a cauciucului, cu atît este mai ușoară hidrogenarea. Organizarea și configurația moleculară influențează diferit reacțiile catalitice favorabile hidrogenării cauciucurilor.

Hidrogenarea cauciucurilor cu structură neregulată duce la obținerea unor compuși macromoleculari apți de înaltă elasticitate, dar lipsiți de rezistență la temperaturi joase. Există și se folosește totuși în condiții arctice un hidrocauciuc, denumit *hidropol*, care rezistă pînă la —160°C ca izolator de conductoare sau de cabluri. Acest elastomer se obține prin hidrogenarea polibutadienei de emulsie. Produșii cu un ridicat conținut de 1,4-*cis*-polibutadienă cristalizează după hidrogenare ca și polietilena, fiind capabili chiar de cristalizare sferulitică. Hidrocauciucurile de acest gen, obținute prin hidrogenare catalitică omogenă, au utilizări de bază în obținerea unor adezivi speciali pentru polietilenă și alamă.

Cauciucul natural și unele cauciucuri izoprenice sintetice pot fi hidroclorate în prezența unor plastifianți, stabilizatori și pigmenți, fiind utilizabile în confecționarea de filme, sau de pelicule subțiri. Barbotarea unei soluții de cauciuc în benzen, dicloretan etc. cu HCl gazos constituie o cale cu mai multe etape premergătoare celei în care se obține filmul de *cauciuc hidroclorat*. Acest film este inert biologic, rezistent la uleiuri, mucegai etc. Se orientează prin întindere și se contractă cu 50—60% cînd este încălzit la 70°C. Rezistă bine la flexionare și în general, la uzură; aderă ușor la hîrtie și celofan, lipindu-se bine de lemn și de metal cu cleiuri pe bază de policloropren. În pelicule de 0,025—0,06 mm, depuse pe hîrtie sau celofan, cauciucul hidroclorat are întrebuințări în industria alimentară, ca auxiliar special în confecționarea ambalajelor. Servește, de asemenea, la protejarea de rugină a unor obiecte din metal.

Materialele de tip cauciuc se prezintă adesea și sub formă *poroasă* sau *spongioasă*, provenind din latexuri sau din cauciuc solid. Latexurile naturale, sau sintetice, dau prin centrifugare spume de cauciuc; ca și în cazul preparării cauciucului spongios se folosesc diverși agenți favorizanți, în condiții și cu efecte bine stabilite. În rețetele acestor materiale intră latexuri de butadien-stiren, săpunuri, sulf, ZnO, agenți de gelificare, substanțe stabilizatoare etc.

Datorită capacității de a atenua vibrațiile, de a se deforma remanent, convenabilă anumitor scopuri de exploatare și dat fiind că au o densitate de 0,06—0,22g/cm³, materialele spongioase din latex servesc ca amortizoare în diferite echipamente. Au proprietăți dielectrice, dar nu sînt rezistente la medii agresive.

Materialele poroase din cauciucuri solide au o rezistență mecanică superioară celor din latex. Caracterul porilor închiși, sau deschiși, dimensiunile lor și natura agenților de formare a porilor determină o serie de însușiri fizico-mecanice și utilizări, care decurg primordial din calitățile cauciucului de bază. Astfel, din cauciucurile silicoorganice se obțin poroplaste cu rezistență bună la temperaturi ridicate și coborîte, la acțiunea unor benzine și uleiuri etc. Ingredienții de plastifiere, vulcanizare etc. se aleg în funcție de elastomerii folosiți și de compozițiile în amestec. Rezistența mecanică, duritatea, ca și calitățile de izolare termică și fonică depind în mare măsură de densitatea acestor materiale.

Cauciucurile lichide, cum sînt, de exemplu, cele butadienice, stau la baza multor materiale similare elastomerilor vulcanizați. Cu ajutorul unor agenți de întărire și de vulcanizare, aceste lichide oligomere devin elastomeri sintetici de largă sau de restrînsă utilitate. Sînt cunoscute sistemele copolimere ale

butadienei cu stirenul, cu acrilonitrilul, acroleina etc. care se găsesc în stare lichidă, fiind comercializate sub denumiri ca flosbren-25, buton 200 etc.

Elastomerii din diverse combinaţii ale cauciucurilor lichide polibutadienice au masa moleculară între 10^3 şi $7 \cdot 10^3$. Sînt folosiţi pentru însuşirile lor electroizolante, anticorozive, adezive ş.a.m.d. Combinaţiile pe baza oligodienelor cu grupe reactive terminale au aplicaţii în ermetizarea unor tuburi electronice, cinescoape etc. Vulcanizatele lor au remarcabile proprietăţi mecanice şi dielectrice favorabile condiţiilor de lucru la presiuni şi temperaturi mult diferite.

Tiocolii lichizi sînt cauciucuri polisulfidice cu macromolecule caracterizate de grupe terminale SH şi diferiţi indici de ramificare. Au masa molară cuprinsă între 500 şi 7 500, iar densitatea relativă de 1,27—1,47. Structurarea lor nu comportă decît încorporarea unor agenţi, eficienţi în cantităţi mici chiar la temperatura camerei. Datorită stabilităţii vulcanizatelor în raport cu mediile agresive, tiocolii îşi găsesc aplicaţii la prepararea compoziţiilor de ermetizare (cleiuri, chituri). Tiocolii lichizi servesc la impregnarea hîrtiei, stofei, pîslei, poroplastelor ş.a.m.d.

Modificarea unor răşini fenolice şi epoxidice se realizează cu ajutorul tiocolilor lichizi de tip LP—3, LP—8 şi LP—33, în timp ce tipul Tiocol VA—7 este folosit ca agent de vulcanizare pentru cauciucuri naturale şi sintetice.

Anumite compoziţii de tiocoli lichizi şi răşini epoxi se întrebuinţează la prepararea unor vopsele, lianţi, cleiuri şi a unor substanţe de impregnare, avînd calităţi conferite de o bună rezistenţă chimică, viscozitate de şoc ridicată, flexibilitate adecvată.

Cauciucurile silicoorganice lichide se deosebesc de similarele lor solide printr-un conţinut superior de grupe hidroxilice terminale; datorită acestor grupe, ele pot fi structurate comod la temperatura camerei. Au masa moleculară $(2—10)10^4$ şi viscozitatea 0,5—80 $N \cdot s/m^2$. Vulcanizatele au masa molară $(2,5—4)10^4$; rezistenţa lor la alungire este 1,5—2,5 MN/m^2, iar alungirea relativă 100—200%.

Cauciucurile lichide de acest tip au întrebuinţări ca materiale de ermetizare şi de protecţie prin cauciucare a unor suprafeţe metalice etc.

Grupa *cauciucurilor lichide uretanice*, obţinute pe baza poliesterilor simpli sau complecşi, face parte din aceeaşi clasă de compuşi macromoleculari ca şi tiocolii sau cauciucurile silico-organice. Prin vulcanizare se obţin elastomeri cu rezistenţă la alungire de 20—60 MN/m^2 şi cu alungire relativă de 400—620%.

Cauciucurile carboxilice se obţin din copolimerizarea izoprenului, sau butadienei, cu metacrilat şi cu alte combinaţii incluzînd stirenul, α-metilstirenul, acrilonitrilul, precum şi alţi parteneri aleşi convenabil în loc de metacrilat. Macromoleculele acestor elastomeri amorfi conţin grupe carboxilice. Copolimerii cu 1—2% unităţi metacrilice cuprind o grupă carboxilică la 200—300 de atomi de carbon din lanţ. După conţinutul verigilor *cis*- şi *trans*-1,4, ca şi al verigilor 1,2 (sau 3,4) izoprenice şi butadienice, cauciucurile carboxilice nu se deosebesc practic de cauciucurile izoprenice şi butadienice de emulsie, care nu au grupe carboxilice.

Elastomerii carboxilici sintetici nu cristalizează la alungire. Densitatea lor este cuprinsă între 0,937 şi 0,990 g/cm^3, depinzînd ca şi temperatura de vitrifiere (—45,5 ÷ —70°C) de procentul verigilor de acid metacrilic. Prezenţa legăturilor duble în macrolanţ îi face vulnerabili la acţiunea unor agenţi şi la inconvenientele depozitării îndelungi. Împotriva îmbătrînirii, sau structurării, se folosesc stabilizatori, antioxidanţi etc. Se amestecă uşor cu alte cauciucuri şi polimeri dînd compounduri convenabile prelucrării.

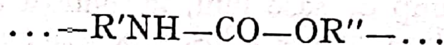
Au proprietăți fizico-mecanice comparabile cu ale multor elastomeri sintetici de uz comun. Rezistă foarte bine la uzură.

Împreună cu alcoolul polivinilic dă înlocuitori de piele naturală, avînd și proprietăți hidrofile. Cauciucul carboxilic pe bază de butadien-nitril și cu 1,25% componentă metacrilică servește la prepararea de cleiuri termostabile; cu 5%, capătă însușiri de adeziv superior fiind întrebuințat în tehnica electronică.

Sub forma de latex sintetic, au întrebuințări în industria anvelopelor, la impregnarea cordului, țesăturilor și hîrtiei.

Poliuretanii se adaugă cu o largă gamă de produse tehnico-economice celor de mai înainte, sub forma de spume, elastomeri, adezivi și compuși pentru acoperiri sau laminate. Ei se obțin din reacția unui poliizocianat cu compuși avînd atomi de hidrogen reactivi, așa cum sînt polieterii, poliesterii, aminele, glicolii, acizii carboxilici.

Macromolecula acestor materiale flexibile, sau semirigide, cu comportare de spumă, elastomer sau elastomer de tip plastic, are în structura sa substituenții R′ și R″


...—R′NH—CO—OR″—...

care determină diferențierea odată cu metoda și natura reacției. Reacția dintre un diizocianat și un dialcool dă macromolecule de tip liniar care conferă compușilor proprietăți de elastomer.

Numărul secvențelor cristaline rigide din macromoleculă determină variabilitatea poliuretanilor rigizi, sau înalt elastici, rezultați din combinații de reacții primare și secundare. Produșii sub formă de spume au proprietăți finale care depind primordial de numărul grupelor uretanice și ureice din macromoleculă, precum și de reticularea obținută. Spumele poliuretanice au proprietăți superioare celor ale expandatelor sintetice; domeniul lor de utilizare este între —150 și 130°C. Pentru obținerea spumelor flexibile, rigide și semirigide sînt utilizabili diferiți agenți de spumare, extenderi, agenți de suprafață și de control al structurii celulare, pigmenți.

Masa moleculară a spumelor flexibile este $2\,500 < M < 5\,000$.

Elastomerii poliuretanici cu macromoleculă liniară sau puțin ramificată sînt flexibili și pot fi malaxați, avînd $M \sim 5 \cdot 10^4$. Grupele active favorizează reticularea sau vulcanizarea cu sulf, izocianați și peroxizi. Rolul grupelor uretanice —HN—CO—O— și al blocurilor sau secvențelor statistic distribuite în macrolanț devine semnificativ alături de cel al esterilor și izocianaților. Secvențele oligomere flexibile alternează cu secvențele rigide de izocianați. Creșterea concentrației grupelor uretanice duce la ridicarea temperaturii de vitrifiere, care scade totuși dacă masa molară a secvențelor rigide uretanice devine mai mare. Blocurile rigide cu masă molară mai mare joacă rol de umplutură activă și conferă astfel elasticitate sporită poliuretanilor secvențați. Masa molară a lanțului elementar (lanț de rețea, sau segment de lanț între două noduri de rețea succesive) influențează proprietățile mecanice; astfel, cînd $4\,000 < M_{le} < 5\,000$, valorile rezistenței la rupere, modulul elasticității și duritatea, devin minime. Elastomerii poliuretanici sînt relativ rezistenți la acțiunea factorilor atmosferici, a luminii ultraviolete și a radiațiilor γ, dar au stabilitate termică redusă chiar la temperaturi mici. Caracterul, numărul și distribuția legăturilor intermoleculare influențează de asemenea proprietățile lor fizico-mecanice.

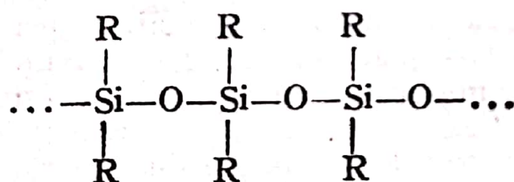
Elastomerii lichizi, ca și acei cu punct de topire coborît, pot fi formați prin turnare, vulcanizîndu-se complet cu glicol sau cu diamină. Vulcanizatele lor rezistă bine la rupere și la sfîșiere.

Poliuretanii termoelastoplastici, destinați formării prin injecție sau extrudere, au structură liniară, reticulează la temperaturi mai ridicate și au masa molară inferioară celor pentru turnare; termoplasticitatea acestor elastomeri se datorește legăturilor de hidrogen cu forțe de valență secundare care se scindează la temperaturi ridicate și se refac la coborîre. Creșterea gradului de cristalizare determină mărirea durității, rezistenței la rupere și a temperaturii de topire, conducînd însă la micșorarea elasticității, solubilității, flexibilității și alungirii relative.

Elastomerii solubili sînt asemănători celor malaxabili, dar au masă molară mai mică; folosesc în combinații adezive sau de acoperire fiind solubili, unii în acetat de etil, alții în metil-etilcetonă, sau în dimetilformamidă, ca dizolvant puternic polar. Prin vulcanizare cu izocianați, macrolanțurile devin flexibile și elastomerii mai elastici, descrescînd însă temperaturile de topire și de vitrifiere. Structurarea acestor elastomeri generează materiale *penoplaste* (au celule sau pori închiși, spre deosebire de *poroplaste*, cu pori deschiși).

Elastomerii poliuretanici au densitatea 0,93—1,26 g/cm^3 și se păstrează sub forma de granule timp de șase luni, în condiții care exclud umiditatea. Materialele de tip penopoliuretanic se folosesc pentru însușirile lor de amortizare, de atenuare a șocurilor, de hidro- și fonoizolare. Elastomerii uretanici topiți sînt superiori celor vălțuiți, avînd chiar fără umplutură proprietăți mecanice bune. Din poliuretani se fac piese mari cu profil complicat și anvelope pentru vehicule uzinale, cu o durată de exploatare de 6—7 ori mai mare decît a celor din alți elastomeri; aceste anvelope sînt mai subțiri, dar au coeficient de frecare mic și nu permit, încălzindu-se ușor, viteze mai mari de 15—18 km/oră. Elastomerii poliuretanici se folosesc la confecționarea materialelor de încălțăminte, curelelor de transmisie, a unor conducte, furtunuri, manșoane și alte accesorii, deși costul acestora este de cîteva ori mai ridicat decît al produselor similare din alți elastomeri.

Siliconii sînt o categorie de polimeri semianorganici reprezentați prin poliorganosiloxani, ca produși de policondensare. Macromolecula caracteristică are un schelet din atomi de siliciu care alternează cu atomi de oxigen, prezentînd și radicali organici), simpli sau complecși, sub forma unor grupe laterale R (metil, fenil)



Producerea siliconilor comportă oxid de siliciu, tetraclorură de silicon, reactivi Grignard și ingredienți care le modifică starea fizică și proprietățile. Siliconii derivați din monomeri bifuncționali (silandioli) sînt liniari în stare fluidă, cînd concentrația unităților monomere în lanț este mică și devin cauciucoși, cu creșterea acestei concentrații. Substituirea parțială a grupelor metilice cu grupe vinilice favorizează obținerea elastomerilor siliconici. Acești elastomeri pot fi reticulați cu mici cantități de peroxizi. Siliconii derivați din monomeri, cum sînt silantriolii, sînt polimeri tridimensionali rigizi și fragili. În general, prin modificarea structurii, a grupelor organice laterale și a lungimii catenei principale se obțin uleiuri siliconice, rășini și materiale elastomere. Ingredienții, agenții de vulcanizare și umpluturile de ranforsare (întărire) ajută prepararea siliconilor de masă molară mare. Varietatea lor se remarcă printr-o serie de proprietăți ca: stabilitate termică și

oxidativă la temperaturi de circa 260°C; fluiditate, elasticitate și flexibilitate pînă la —80°C; inerție chimică și rezistență la lumină solară, la ozon, radiații. Siliconii au proprietăți de suprafață bune, fiind hidrofobi și posedînd excelente proprietăți electrice, precum și rezistență la efect corona.

Siliconii obținuți prin policondensare completă se categorisesc convențional în grupe sau stări definite prin raportul dintre numărul N_R al radicalilor fixați pe siliciu și numărul total al atomilor de siliciu din macromoleculă (N_{Si}). Fluidele au $(N_R/N_{Si})>2$ și se caracterizează prin termostabilitate ridicată într-o gamă largă de viscozități. În stare fluidă sînt utilizați ca lubrifianți, antispumanți, agenți de hidrofugare, de demulare etc. Sub formă de soluții, uleiuri sau emulsii își găsesc întrebuințări în industria cauciucului, a materialelor plastice, sticlei. Amestecarea lor cu mici adaosuri de silice fină dă sisteme cu rezistență termică mare, cu bune proprietăți dielectrice și foarte bune însușiri hidrofuge. Fluidele siliconice, cu sau fără negru de fum, sau săpunuri speciale, servesc ca lubrifianți sub denumirea de *uleiuri siliconice.*

Cauciucurile siliconice sînt elastomeri definiți de raportul $(N_R/N_{Si})\sim 2$, care pot fi vulcanizați la cald, sau la temperatura ambiantă: Elastomerii vulcanizabili la cald au structura liniară și mase molare mari, fiind asemănători cauciucurilor organice în ceea ce privește plasticitatea. Vulcanizarea cu un peroxid organic transformă masa plastică într-un solid elastic, structurat prin punți intercatenare. Elastomerii reticulați la temperatura ambiantă au viscozitate mică și se folosesc la acoperiri, încapsulări și în combinații adezive.

Rășinile siliconice au raportul N_R/N_{Si} între 1,2 și 1,8, fiind siliconi puri, micști și hidrofugi, sub formă de pulberi, granule și fibre prelucrabile prin injecție și extrudere.

Compușii macromoleculari pe bază de siliciu prezintă toate caracteristicile generale ale polimerilor, avînd însă și unele particularități care decurg din natura anorganică a catenei principale. Poliorganosiloxanilor, caracterizați de legăturile Si—O—Si, li se alătură poliorganometalsiloxanii și alți produși care pot cuprinde în macromoleculele lor pe lîngă radicali organici și atomi de carbon sau de azot (silazani) și atomi de staniu, titan sau aluminiu. Cauciucului siloxanic, foarte răspîndit și comun prin formula sa structurală dimetil-metil-vinil-siloxan, i se aseamănă, prin unele însușiri, diverși alți siliconi care sînt comercializați și folosiți ca silastomeri, silasteni, silopreni ș.a.m.d. Macromoleculele acestora conțin centri de reacție de tipul legăturilor Si—O al grupelor laterale nitrilalchilenice și al celor terminale silanolice.

Elastomerii siliconici liniari sau ciclici prezintă o excelentă inerție chimică și deosebite calități dielectrice. Au masa molară între $3\cdot 10^5$ și $8\cdot 10^5$, iar densitatea de 0,96—0,98 g/cm³. Unii dintre ei cristalizează la aproximativ —60°C, avînd temperatura de vitrifiere $T_v \approx -130$°C. După adiția unor umpluturi adecvate sînt vulcanizați cu ajutorul peroxizilor organici. Rezistența lor mecanică este mai mică decît a elastomerilor pur organici, în timp ce alungirea relativă nu depășește 100—300%.

Varietățile silastice, ca politrifluormetilul, pentafluoretilul și altele, au utilizări ca materiale termostabile între —70 și 250°C.

Siliconii elastomeri au rezistența termică, adică durata exploatării la temperatură dată pînă la înjumătățirea alungirii relative, caracterizată de următoarele valori: la 150°C rezistă în exploatare pînă la 30 de ani, la 200°C rezistă 6 ani, la 260°C, numai 2 ani, scăzînd la două luni rezistența la 315°C, la o săptămînă, la 370°C, două ore la 425°C și doar 10 minute la 480°C. Prin creșterea temperaturii de la 20° la 250°C, rezistența la tracțiune scade de la 5,5 la 3,5 MN/m². Elastomerii siliconici rezistă foarte bine pînă la aproape —100°C.

Deformarea remanentă a siliconilor elastomeri depinde de tipul agentului de vulcanizare și de condițiile de termostatare. Vulcanizatele siliconice capătă termostabilitate înaltă prin termostatare de 6—24 ore la 200—250°C, în curent constant de aer.

Domeniile de utilizare ale elastomerilor siliconici cuprind industria electrotehnică, electronică, automobilistică, aviatică etc.

Menționarea altor elastomeri în continuare, fără prea multe date de ordin fizico-structural sau tehnic, nu trebuie înțeleasă ca o categorisire secundară, dacă se are în vedere destinația adesea specială a acestora și aplicabilitatea lor excepțională. Elastomerii cicloreticulari, cauciucurile epoxidice, etilen-propilenice, cauciucuri esterice nesaturate, cauciucurile polisulfurate, polidiclorfosfazenul și toate sistemele elastomere compoundate pot prezenta în acest sens un interes aparte prin diversitatea caracteristicilor fizice și tehnologice, ca și prin multitudinea aplicațiilor practice.

Structura și proprietățile fizico-chimice ale sistemelor capabile de înaltă elasticitate sînt puternic și tipic influențate, atît de varietatea entităților și substituenților funcționali care compun macromolecula, cît și de natura legăturilor și a interacțiunilor acestora. Particularitățile cinetico-morfologice, microstarea și reflectarea proceselor elementare proprii particulelor constitutive pot fi regăsite și exprimate prin proprietăți și caracteristici de stare sau de comportare ale sistemelor macroscopice. Elastomerii pot fi riguros caracterizați din punct de vedere fizic cînd sînt corelate și interpretate legic toate interdependențele presupuse esențial de coexistența locală, de legăturile și interacțiunile atomilor, substituenților, moleculelor, macromoleculelor sau eventualelor formațiuni supramoleculare. Tratarea fenomenologică a stării înalt elastice și a proprietăților fizice corelabile în limitele anumitor particularități constitutiv-structurale comportă elucidarea unor procese fundamentale implicate primordial în flexibilitatea macromoleculei.

2.2. Macromolecula — flexibilitatea și factorii ei sterici [2—5]

Modelul macromoleculei liniare, conceput pentru a reda schematic caracterul de lanț, relativ întins sau ghemuit, al celei mai comune dintre formele entității de bază a polimerilor, deși simplu în aparență, oferă prin atribute de microstructură și mobilitate conformațională, interesante și utile premise de studiu (fig. 1).

Particularitățile de configurație și de conformație ale macromoleculei depind de natura chimică a unităților monomere și de microconfigurația lor. Caracterul legării și interacțiunilor acestor unități, influența unor factori sterici ca și condițiile macroscopice ale compusului macromolecular interesează cu prioritate analiza flexibilității macrolanțurilor și implicarea acesteia în determinarea stării înalt elastice a unor polimeri. Practic, macromolecula se află tot timpul în interacțiune cu celelalte macromolecule; macromoleculele dintr-o soluție de polimeri sînt totodată în contact și cu moleculele solventului.

Configurația chimică a unei macromolecule este stabilită prin legături covalente și factori sterici cu rol restrictiv, decisivi pentru conservarea caracterelor sale de constituție și structură. Asimetria dimensională excepțională a macrolanțului și capacitatea de rotație a subentităților sale caracteristice conferă flexibilitate acestuia. Macromolecula liniară flexibilă este capabilă de numeroase conformații ca urmare a rotației libere efectuate de grupele

de atomi sau de substituenţi în jurul legăturilor simple. În realitate, rotaţiile sînt împiedicate şi mulţimea valorilor distanţei dintre extremităţile macrolanţului este restrînsă sensibil.

Distanţa dintre capetele macrolanţului întins se identifică cu lungimea acestuia, numită *lungime de contur*. În celălalt caz extrem, capetele coincid şi distanţa este nulă. Conformaţia aferentă acestui caz este aşa-numitul *ghem statistic*. Diferitelor distanţe posibile între extremităţile lanţului le corespund nenumărate conformaţii.

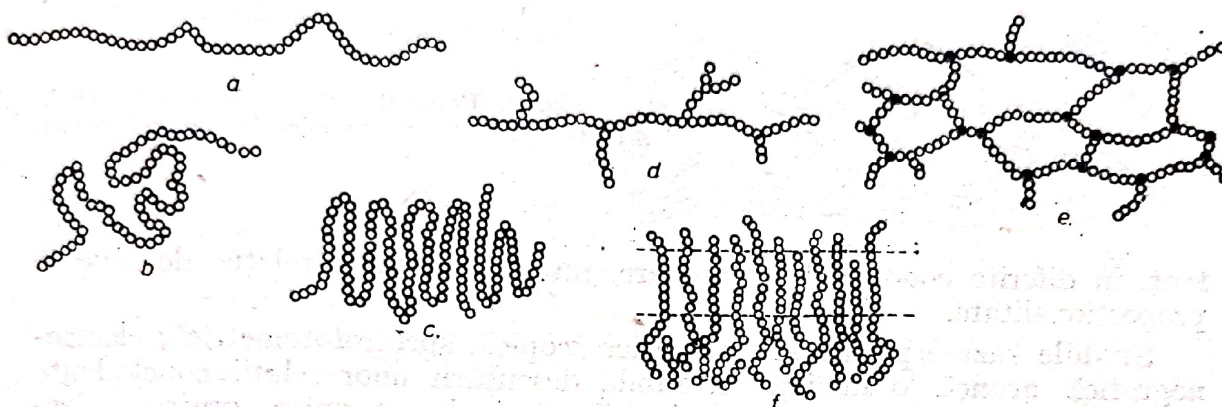


Fig. 1. Reprezentări macromoleculare — tipuri :
a — *macromoleculă liniară (filiformă)* ; b — *conformaţie de ghem statistic* ; c — *macrolanţ pliat* ; d — *macrolanţ ramificat* ; e — *reţea macromoleculară* ; f — *structură amorfo-cristalină*.

Modelul de lanţ molecular cu rotaţii libere poate fi comparat prin *flexibilitatea* sa nelimitată cu gazul ideal, dat fiind că atît conformaţiile macromoleculei idealizate cît şi stările gazului se disting doar din punct de vedere entropic, nu şi energetic. Într-o asemenea comparaţie, distanţei r dintre extremităţi îi corespunde volumul gazului, iar efortului necesar tranziţiei conformaţionale îi corespunde presiunea exercitată pentru schimbarea volumului gazului ideal (în acest caz, ciocnirile moleculare sînt elastice). Este necesar să se observe că atît flexibilitatea macromoleculei cît şi elasticitatea gazului ideal sînt de natură entropică, efectele energetice fiind nule. Flexibilitatea macromoleculei reale nu este însă pur entropică; interacţiunile şi orientările unităţilor adiacente, sau relativ depărtate în lanţ, sînt corelabile la echilibru, comportă efecte energetice şi îşi găsesc o expresie prin acest parametru conformaţional, care este flexibilitatea.

Macromolecula flexibilă poate executa mişcări globale de translaţie şi de rotaţie, precum şi mişcări proprii ale subentităţilor ei constituente; astfel, verigile sau segmentele de lanţ flexibil pot efectua în acelaşi timp mişcări de vibraţie şi de rotaţie care compun aşa-numita *mişcare microbrowniană* (mişcare intramoleculară). Aşadar, mulţimea gradelor de libertate aferente subentităţilor structurale participante la rotaţia internă constituie, în acest sens, un indiciu în estimarea flexibilităţii macrolanţului.

Microstructura şi flexibilitatea lanţului polimer îşi află concludente reflectări în datele şi rezultatele cercetărilor bazate pe difracţia razelor X. Punerea în evidenţă a liniilor de egală densitate electronică revelatorie pentru configuraţia în zigzag a macromoleculei de polietilenă cristalină (fig. 2), ca şi stabilirea datelor indicate în figura 3, argumentează eficienţa analizei roentgenografice în explorarea structurii microfizice a polimerilor. Se cunoaşte

cu precizie lungimea legăturii simple (σ) și unghiul format de două legături dispuse în zigzag.

Pînă în anul 1934, macromoleculele au fost considerate ca avînd forma alungită de baghetă subțire și rigidă. Flexibilitatea presupusă de macromoleculele multor polimeri în diverse cazuri, sau condiții de studiu, era un parametru care decurgea secundar din variabilitatea limitată a rigidității primordiale. Cercetări efectuate de K. H. M e y e r, H. M a r k, L. B r a g g și alții arată totuși că relația dintre rigiditatea și flexibilitatea unuia și aceluiași

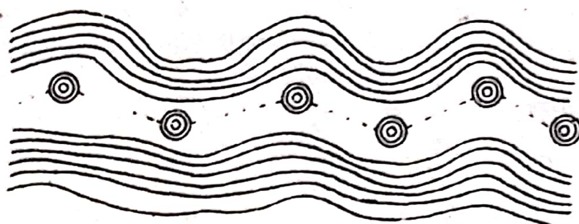


Fig. 2. Repartiția densității electronice în configurația macromoleculei de polietilenă.

lanț, în diferite condiții de examinare, nu este numai o relație de inversă proporționalitate.

Studiile bazate pe investigarea microscopică, spectrofotometrică, electronografică aruncă o lumină favorabilă descifrării unor relații concludente între structura microfizică și proprietățile mecanice, termice, optice și elec-

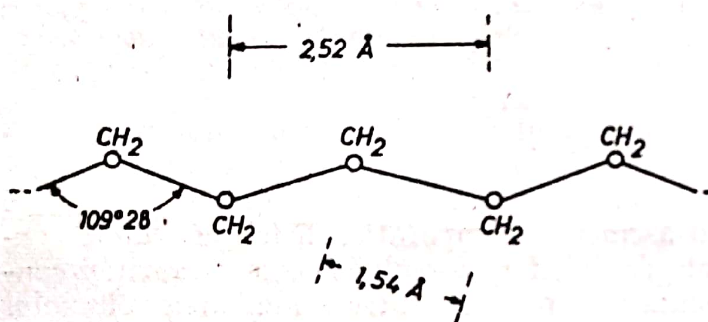


Fig. 3. Geometria macrolanțului în zigzag de polietilenă.

trice ale polimerilor. Reliefarea unor particularități sterice, morfologice, funcționale sau cinetico-moleculare se bazează în urma acestor studii pe conceptul actual al corelării formei macromoleculei cu mișcarea termică generată specific de rotațiile interne ale unor părți din moleculele de bază față de altele.

Înțelegerea unor interdependențe caracteristice pentru conformația macromoleculară și pentru tranzițiile de conformație a fost substanțial ajutată și de găsirea modalităților de redare schematică a diferitelor tipuri de structuri chimice hibride (fig. 4). Modul sau tipul înlănțuirii moleculelor de bază se corelează și cu participarea acestora la mișcarea și conformația macromoleculei. Rolul legăturilor duble în configurația carbocatenei impune criterii de organizare intimă, de aranjare tactică diferențiată.

În configurația macromoleculei poliizoprenice, de exemplu, se remarcă, pe lîngă rolul jucat de legăturile duble, și prezența pozițională a atomilor de carbon 1 și 4 de la capetele legăturilor simple, care încadrează legătura dublă dintre carbonii 2 și 3 (fig. 5). Marcarea ordonată a subentităților macromoleculei facilitează interpretarea și clasificarea configurațiilor după criteriul unor perioade de identitate sau al secvențialității. Aceste criterii includ și elemente de prioritate sau de senioritate ale diferiților atomi prezenți în macrolanț.

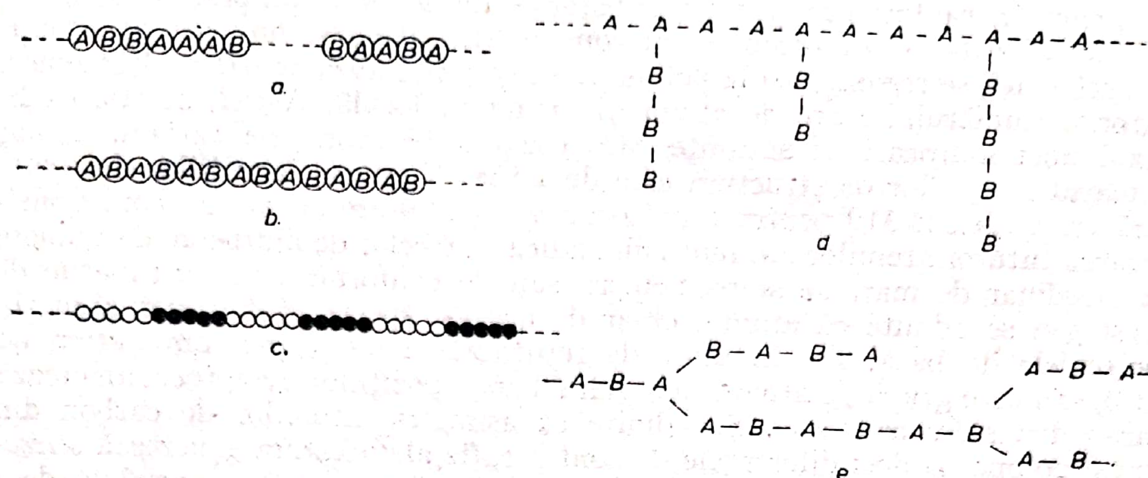


Fig. 4. Tipuri de configurații heteropolimere:
a — *macromoleculă de copolimer liniar statistic*; b — *copolimer alternativ*; c — *bloc-copolimer*; d — *copolimer grefat*; e — *copolimer ramificat*.

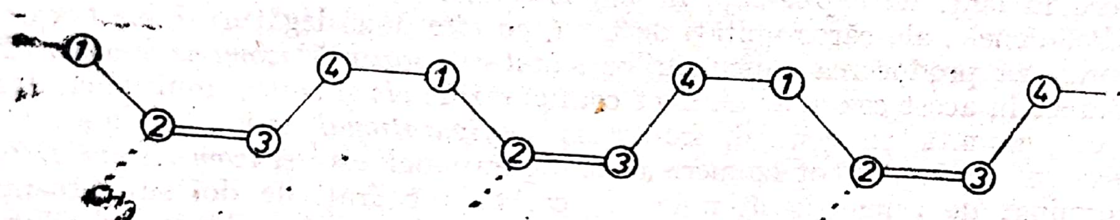


Fig. 5. Configurație *cis*- izomerică.

Într-o altă configurație remarcabilă se observă alternarea legăturilor simple și a grupelor metilice CH_3 față de planul legăturilor duble, așa cum este cazul macromoleculei de gutta-percha. Stereochimia unei asemenea macromolecule prefigurează caractere de monocristal, subliniind semnificația cristalografică a anumitor configurații (fig. 6). Cu toate acestea, conformația instabilă — și nu configurația dată — interesează în principal studiul flexibilității lanțului molecular. Problemele de izomerie și de tacticitate devin în acest context deosebit de interesante prin căile și soluțiile care duc la elucidarea mecanismelor flexibilității macromoleculare și elasticității înalte a elastomerilor.

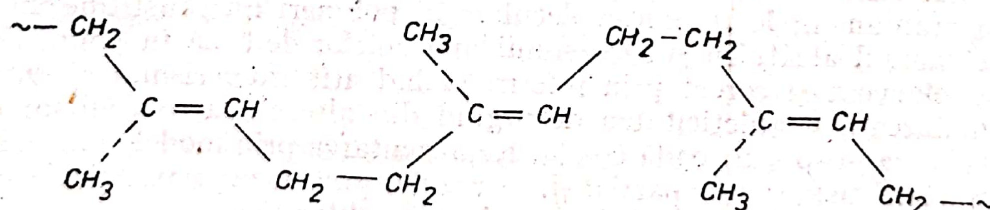


Fig. 6. *trans*- Izomeri de gutta-percha.

2.2.1. Tipuri de izomeri și secvențe

Cunoașterea aprofundată a structurii macromoleculare și interpretarea corectă a proceselor elementare, concurente în manifestarea intimă a flexibilității de lanț molecular, și ea determinantă pentru comportarea înalt elastică a unui elastomer, presupun considerente esențiale de izomerie și de secvențare.

Izomeria, ca însușire a unei substanțe de a avea proprietăți fizice și chimice diferite, deși moleculele lor constau din aceleași numere de atomi, de același fel, se regăsește și la polimeri. Aceștia pot avea foarte mulți izomeri datorită numărului mare de atomi din macromoleculă. Astfel, se știe că în cazul unei hidrocarburi saturate care conține 14 atomi de carbon, numai numărul izomerilor de structură este de 1 858. Numărul izomerilor de structură crește la 366 319 pentru o hidrocarbură cu 20 atomi de carbon. Considerarea tuturor atomilor din moleculă, adică și a celor de hidrogen, dă numere extraordinar de mari de stereoizomeri, sau de conformații; în estimările de acest gen se admite că atomii, chiar de aceeași specie, sînt discernabili. În moleculele de bază, sau în unitățile repetabile, substituirea unui atom cu altul, sau cu o grupă de atomi, ca și schimbarea pozițiilor reciproce, afectează parametrii stereoizomerici. Se admite că asimetria atomilor de carbon din lanțul polimer și deci diferențele de configurație ale acestora generează *stereoizomeria*. Asimetria unităților monomere și orientarea lor variabilă de-a lungul lanțului condiționează *izomeria secvențială*. În acest caz, moleculele asimetrice conțin fiecare două părți, denumite generic cap și coadă, și se succed în lanț, fie cap-la-cap, fie cap-la-coadă.

Polidienele, ale căror unități de bază, cu cîte două legături duble fiecare, favorizează producerea cauciucurilor sintetice, prezintă *izomerie geometrică*. Deoarece în acest caz apar distinct configurațiile *cis* și *trans*, multiplicitatea lor este numită, în general, *izomerism configurațional*, sau, mai adecvat, *izomerism cis-trans*. Tot izomerism configurațional este și *izomerismul D-L*, determinat de asimetria atomilor de carbon încadrați de doi substituenți diferiți și de doi radicali diferiți și inegal depărtați de carbonul asimetric. Formarea catenelor secundare sau a altor structuri în homopolimeri, precum și modificarea distribuției unităților monomere în copolimeri pot determina așa-numitul *izomerism structural*. Delimitarea tipurilor de izomeri și a criteriilor de diferențiere izomerică comportă încă anumite rigori de abordare și de tratare unitară.

Dispunerea într-o anumită ordine a subentităților structurale în macromoleculă asociază adesea criteriilor de izomerie și unele considerente de tacticitate. Uniformitatea dispunerii, alternanța regulată sau statistică a subentităților în lanț fac obiectul unor preocupări de studiu cu referiri frecvente la stereoregularitatea anumitor polimeri, cu subaspectele de izo- și sindiotacticitate, atacticitate, precum și unele particularități polimorfice, mezofazice etc. Interferența conceptelor sau definițiilor de bază pentru gama largă a aranjamentelor atomo-moleculare în polimeri nu constituie un impediment; modul alcătuirii și succesiunii moleculelor de bază în polimeri poate fi redat elocvent și corect prin referiri vizînd atît izomerismul *cis-trans*, cît și tacticitatea sau atacticitatea decurgînd din alternarea secvențelor de tip cap-coadă, cap-cap sau coadă-coadă. Reprezentarea prin modele fizice, stereochimice etc. satisface doar parțial și, de regulă, preconizat aspectele de conformație, chiar și atunci cînd configurațiile sînt edificatoare.

Modelele unanim acceptate pentru a reda schematic tipurile tacticității polimerilor stereoregulați evidențiază convențional dispunerea anumitor subentități moleculare, cum ar fi, de exemplu, în figura 7, grupa funcțională CH_3, indicată uzual, ca și alți radicali, prin R. Figura 7, *a* redă absența regularității în dispunere a radicalilor, în cazul unui derivat polivinilic cu carbocatenă în zigzag. Dispunerea izotactică, particularizată de situarea de aceeași parte a grupelor metilice, față de planul imaginar care conține catena principală, este schematizată în figura 7, *b*. Printr-o proiecție și mai simplificată (fig. 7, *c*), se indică alternanța regulată a substituenților R, față de același

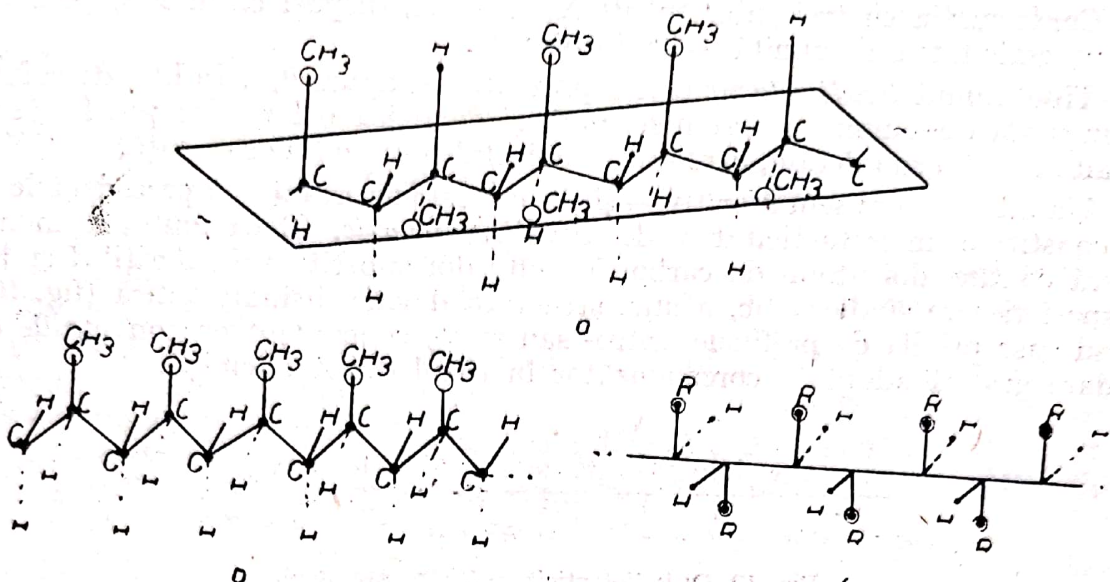


Fig. 7. Modele de dispunere a substituenților: a — *lanț cu grupe* CH_3 *distribuite atactic*; b — *configurație izotactică*; c — *dispunere izotactică a radicalilor*.

plan de referință; aceasta este caracteristica principală a polimerilor sindiotactici. Notațiile de reper și proiecțiile modelelor concepute pot diversifica consecvent modalitățile de ilustrare și de relatare în context.

Coexistența a doi substituenți, X și Y, în moleculele de bază implică suplimentar și considerente de microtacticitate, dată fiind complicarea astfel a interdependențelor presupuse de cuplarea acestor substituenți în structura stereoreglată a macromoleculelor.

Elaborarea elastomerilor sintetici include uneori și mecanisme de stereoreglare macromoleculară, favorizată de prezența în reacție a catalizatorilor stereospecifici Ziegler-Natta.

Figura 8 redă în proiecție Fischer-Newman conformația unui polimer ditactic cu unități de bază de tip $(CHR)_x$, unde X poate fi atomul de hidrogen H, iar Y, un radical R.

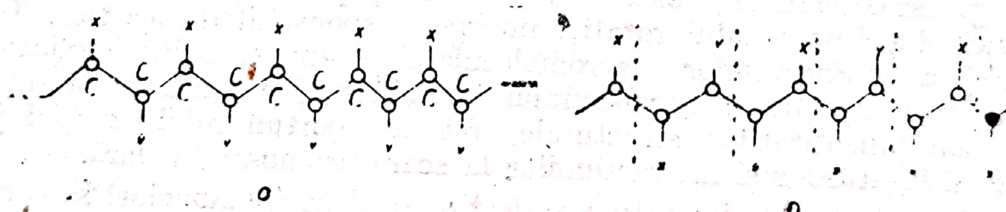


Fig. 8. Diizotacticitate (*a*) și disindiotacticitate (*b*).

În figura 9, *a* este reprezentată, în proiecția Fischer, *diizotacticitatea* conformației de lanț cu substituenți H și X aliniați omogen în raport cu carbocatena principală. Dacă se consideră numai X substituent, structura se confundă cu una izotactică.

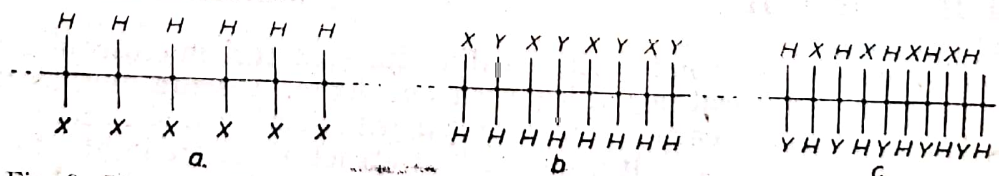


Fig. 9. Stereospecificitate izotactică (*a*), eritrodiizotactică (*b*) și treodiizotactică (*c*).

Conformaţia cu trei substituenţi X, Y şi H, dispuşi ca în 9, *b*, prezintă microtacticitatea denumită *eritrodiizotactică*.

Tipul numit *treodiizotactic* este reprezentat în figura 9, *c*. În literatura fundamentală de chimie macromoleculară şi de fizica polimerilor pot fi găsite şi alte relatări sau detalii, care nu fac obiectul preocupărilor de faţă.

Un alt exemplu semnificativ — şi de aceeaşi importanţă cu precedentele — îl constituie microtacticitatea de tip *disindiotactic*. Dacă unitatea monomeră conţine doi atomi de carbon cu cîte doi substituenţi diferiţi R şi R', dispuşi fiecare sindiotactic, atunci structura devine disindiotactică (fig. 10), fiind susceptibilă de prefixele eritro- sau treo-, concordant cu convenţiile de redare grafică adoptate corespunzător în cazul diizotacticităţii.

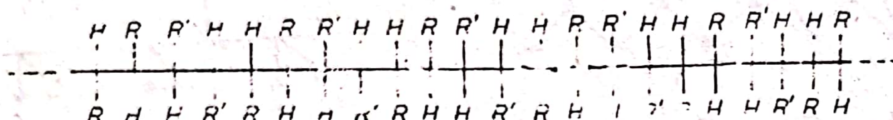


Fig. 10. Disindiotacticitate (eritro sau treo).

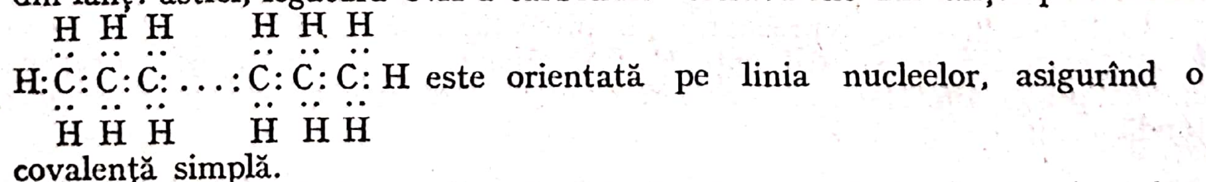
Multitudinea combinaţiilor posibile de microconfiguraţii, concurente în alcătuirea unei macroconfiguraţii polimere, include adesea şi caracterele tactice decurgînd din semnificaţia fizico-chimică a prefixelor *cis-*, *trans-*, izo-, sindio- ş.a.m.d.

Mai sînt de menţionat în acest cadru şi semnificaţiile de secvenţialitate şi stereoizomerie simbolizate prin *lllll...*, *dddddd...*, *ldldldld...*, *ddllldllddldll ...* etc. în diferite cazuri de ilustrare a caracterelor de tacticitate, atacticitate etc. Literele *l*, *L* şi *d*, *D*, ca şi altele care redau iniţialele cuvintelor indicînd poziţii sau orientări *levo* (stînga), respectiv *dextro* (dreapta), au uzanţă tradiţională, legată de unele preocupări de stereochimie sau de izomerie optică. Se mai întîlnesc în acelaşi sens şi iniţialele cuvintelor sinonime din engleză *(left, right)*.

2.2.2. Rotaţia internă [5—7]

Structura, caracteristicile cinetico-morfologice şi proprietăţile elastomerilor îşi găsesc corelaţii riguroase pe baza studiilor privind flexibilitatea macromoleculei şi a fenomenului rotaţiei interne, responsabil de aceasta. Teoria statistică a conformaţiilor macromoleculare şi aproximările implicate de aceasta în interpretarea mecanismului flexibilităţii, pornind de la rotaţiile interne ale subentităţilor structurale, relevă oportun rolul esenţial jucat de natura legăturilor şi interacţiunilor la scară atomo-moleculară.

Se ştie că legăturile interatomice de tip covalent (homopolar) se caracterizează prin apartenenţa comună a doi electroni la nivelul cuplurilor de atomi din lanţ: astfel, legătura C:H a carbonului tetravalent din lanţul polietilenei



este orientată pe linia nucleelor, asigurînd o covalenţă simplă.

Atomii vecini şi electronii periferici din alte structuri microscopice afectează, de regulă, caracterul pur al legăturii covalente. Absenţa unor electroni din octetul caracteristic carbonului în lanţul polietilenic, ca şi în multe alte cazuri, poate fi suplinită cu alţii, concordant structurii strict locale, formîndu-se astfel aşa-numitele *legături coordinative*. Caracterul semipolar al acestor

legături dintre un atom donor şi altul acceptor influenţează polaritatea atomilor limitrofi şi mecanismul interacţiunilor, în special la nivelul structurilor proprii polimerilor.

Atracţia sau repulsia electrostatică dintre ionii de semn contrar, sau respectiv, de acelaşi semn, influenţează interacţiunea şi mobilitatea subentităţilor care îi conţin, afectînd rotaţia internă a conformerilor, ca simpli rotameri.

Estimarea contribuţiilor legăturilor covalente şi ale interacţiunilor ionice, ca şi ale altor tipuri de legături şi interacţiuni, fundamentale pentru precizarea caracteristicilor cinetico-structurale ale macromoleculelor, devine criteriu primordial în analiza mecanismului flexibilităţii. La fel, cunoaşterea lungimii diferitelor tipuri de legături şi a energiilor de legătură aferente acestora ajută substanţial interpretarea şi corelarea unor aspecte de bază pentru explicarea tranziţiilor conformaţionale. În tabelul 1 sînt indicate cîteva tipuri de legături şi datele corespunzătoare lor.

Tabelul 1

Legătura	>C—C<	>C=C<	—C≡C—	—O—C<	>C—N<	>C—S—	>C—Cl	>C—H	—O—H
Lungimea medie, Å	1,54	1,34	1,20	1,46	1,46	1,81	1,86	1,10	0,955
Energia de legătură, kcal/mol	80	146,4	199,8	85	66	56,7	78	98,2	110,5

Stabilitatea relativ ridicată a legăturii C—C în configuraţia tetraedrică este consecinţa unei energii de legătură de 80 kcal per mol de atomi de carbon. De regulă, legăturile şi interacţiunile diferitelor configuraţii moleculare sau submoleculare, precum şi energiile presupuse de mecanismele tranziţionale la nivelul izomerilor şi rotamerilor sînt susceptibile de cunoaştere veridică, prin date şi rezultate teoretice şi experimentale unanim recunoscute. Literatura de specialitate ilustrează concret şi convingător validitatea celor mai multe din datele şi rezultatele uzuale în această privinţă.

În studiul fenomenului de rotaţie internă pus la baza explicării flexibilităţii macromoleculare în termenii mobilităţii conformaţionale, se porneşte de la modele moleculare consacrate, cum sînt, de exemplu, molecula etanului, derivaţilor acestuia etc.

Moleculele de etan, dicloretan, *n*-butan şi altele servesc şi favorizează, prin configuraţiile respective, analiza elementară a proceselor de rotaţie internă şi a consecinţelor conformaţionale ale acestora. În figura 11 sînt redate în proiecţie Newman cîteva conformaţii remarcabile ale moleculelor de etan şi dicloretan. Rotaţia unei grupe CH_3 sau respectiv, CH_2Cl faţă de similarele reclamă variaţii energetice care pot fi urmărite concludent, în

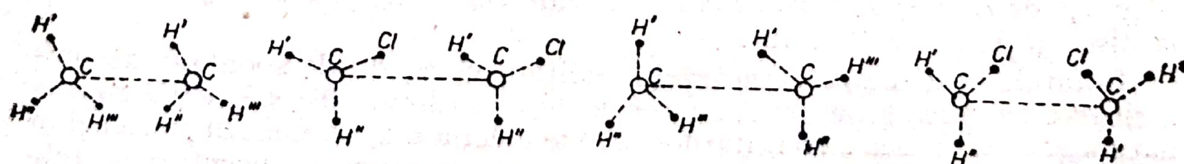


Fig. 11. Rotameri de etan şi dicloretan.

funcție de unghiul de rotație φ, înscris corespunzător în abscisa celor două reprezentări grafice *a* și *b* din figura 12.

În conformația eclipsată, atomii de hidrogen identic simbolizați sînt aliniați pe direcții paralele cu axa atomilor de carbon. Din conformația *cis* se ajunge printr-o rotație de 60° a uneia din grupele menționate la o conformație încrucișată. Decalarea atomilor în raport cu conformația *cis* este însoțită de variația energiei potențiale de interacțiune *E* (φ). Dacă rotația internă ar fi

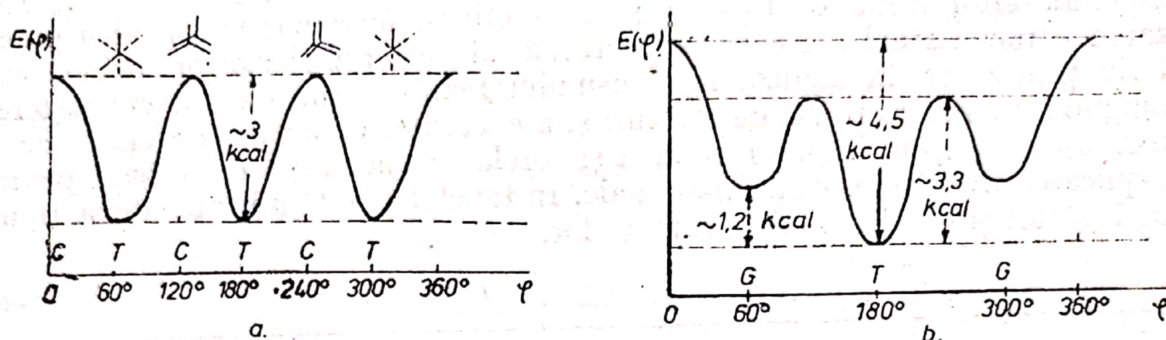


Fig. 12. Variația energiei moleculelor de etan (*a*) și dicloretan (*b*) în funcție de unghiul rotației interne.

liberă și nu limitată, sau frînată, datorită interacțiunilor, energia nu ar varia. Pentru φ = 60°, distanțele atomilor identic simbolizați sînt mai mari decît în conformația precedentă (φ = 0°), interacțiunea repulsivă devine minimă și astfel, în această conformație *trans*, stabilitatea moleculei C_2H_6 este maximă. Conformațiile corespunzătoare unghiurilor de 0°, 120°, 240° sînt de tip *cis* și se caracterizează prin energii de interacțiune egale, dată fiind echivalența atomilor H, H' și H''.

Pentru unghiurile de 60°, 180°, 300° devine caracteristică forma *trans* a moleculei; energia izomerilor *trans* E_t este minimă, în timp ce energia izomerilor *cis* E_c are valoarea maximă. Diferența $E_c - E_t$ constituie bariera de potențial. Înălțimea barierei de rotație, la tranziția de conformație realizată prin trecerea de la izomerul *trans* la izomerul *cis*, echivalează, în cazul etanului, cu circa 3 kcal·mol^{-1}. Mulțimea izomerilor de rotație (rotamerilor) posibili este însă evident mult mai mare decît a celor menționați pentru semnificația lor conformațională și energetică.

Configurația moleculei de dicloretan complică gama izomerilor de rotație prin cei doi substituenți. Atomii de clor modifică prin pozițiile lor relative caracterul dependenței *E*(φ). Cînd atomii de clor din cele două grupe CH_2Cl sînt aliniați pe direcție paralelă cu axa C—C a moleculei, conformația este de tip *cis* și are energie maximă. Rotația unei grupe în jurul axei C—C cu 60° duce la o formă numită *gauche (goș)*, intermediară energetic formei anterioare *cis* și formei *trans* obținute, în continuare, după încă o rotație de 120°. Un conformer *goș* se obține și pentru rotația de 300° (fig. 12, *b*).

Molecula de *n*-butan are izomeri de rotație de tip *goș* la 120° și 240°, simetrici față de conformerul *trans* (180°) în care cele două grupe CH_3 sînt situate la distanță maximă (fig. 13).

Rotațiile interne se efectuează, în realitate, în condițiile spontane ale mișcării termice microbrowniene, cu frecvențe de ordinul 10^{10} s^{-1}, depinzînd de natura și de mărimea subentităților care le efectuează, de factorii sterici și de alți parametri fizici influenți (temperatură, presiune, concentrație, reticulare etc.).

Înălţimea barierelor de potenţial, a barierelor rotaţionale se exprimă în concordanţă cu factorii determinanţi pentru energia cinetică a rotamerilor; fenomenul rotaţiilor interne ale atomilor, ale substituenţilor şi în general, ale conformerilor, consideraţi rotameri în procesul rotamerizării are un pronunţat caracter de neuniformitate la scara lanţului molecular, de regulă, contorsionat sau răsucit, capabil astfel de nenumărate conformaţii, care îi conferă statistic flexibilitatea caracteristică.

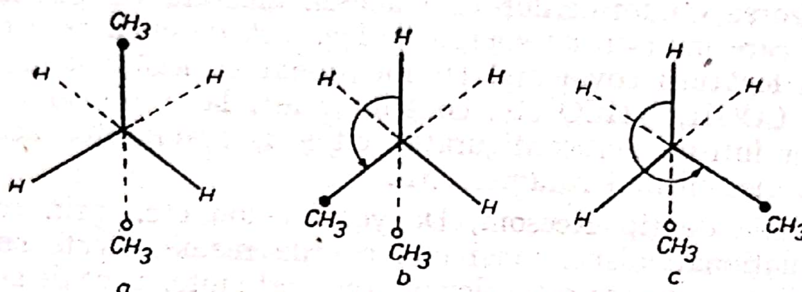


Fig. 13. Izomeri de rotaţie ai moleculei de *n*-butan.

Rotaţiile interne se efectuează în lanţul molecular cu viteze şi elongaţii variabile în timp, atît la nivelul fiecărui rotamer, cît şi la scara colectivităţii statistice a rotamerilor macrolanţului. Caracterul statistic al rotaţiilor interne, frînate în condiţii sterice şi de interacţiune proprii fiecărui conformer, exclude ipoteza rotaţiei libere şi fără variaţie energetică, emisă de Van't Hoff, în termenii stereochimici ai legăturii simple C—C. Natura legăturilor C—O, Si—O, N—O etc., caracterul catenelor secundare scurte, ramificarea, împachetarea sau încîlcirea macrolanţurilor pot fi cauze influente în ansamblul interdependenţelor care condiţionează flexibilitatea. Considerente teoretice şi aproximări particulare, inerente diferitelor microstări sesizabile la nivelul conformerilor, fac ca interpretarea mecanismelor flexibilităţii macrolanţului să aibă un esenţial caracter probabilist-statistic. Estimarea probabilităţii izomerilor de rotaţie, în contextul fluctuaţiilor, al neuniformităţilor cinetico-morfologice şi dinamice proprii trecerii rapide de la o conformaţie la alta, are în vedere evoluţia conformerilor în sensul unor stări de echilibru. Trecerea de la o conformaţie la alta presupune învingerea barierei rotaţionale cu o anumită energie cinetică aferentă rotamerului. Conformerii cu energii cinetice relativ mici pot executa doar oscilaţii în jurul poziţiilor proprii de echilibru, fiind caracterizaţi de energii potenţiale minime. În acest caz, rotaţiile interne se anihilează.

Rotaţiile interne sînt restrînse pînă la anulare şi de prezenţa sau conjugarea în conformeri a legăturilor multiple cu legăturile simple. Prezenţa legăturilor duble (de tip π), marcată de existenţa a două perechi de electroni comuni atomilor de carbon, precum şi orientarea legăturilor simple care se conjugă cu primele prin distribuţii electronice determinate condiţionează rotaţia internă. Astfel, devine semnificativă în acest sens configuraţia moleculei de etilenă (fig. 14); o pereche de electroni asigură legătura dublă care,

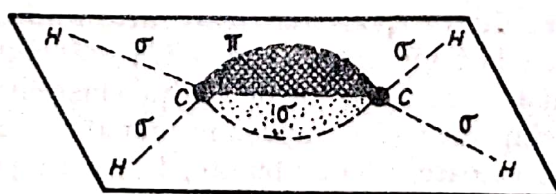


Fig. 14. Configuraţia legăturilor moleculei de etilenă.

de regulă, împiedică rotaţia internă, iar cealaltă formează o legătură ordinară σ, orientată sub un unghi de 120° faţă de similara sa limitrofă. Rotaţia devine posibilă prin ruperea legăturii duble care reclamă energie mare, la temperaturi superioare celei ambiante. Moleculele derivatelor etilenei şi macromoleculele provenind din acestea prezintă un interes aparte sub raportul examinării comode şi inteligibile a aspectelor şi particularităţilor de rotaţie internă, de flexibilitate şi comportare înalt elastică proprii elastomerilor.

Rotamerizarea conformerilor este adesea afectată de prezenţa punţilor de hidrogen, care intervin cu energii de legătură de circa zece ori mai mici decît energia legăturii covalente. De menţionat că legăturile H prezente în grupele OH, COOH, NHCO etc. contribuie atît la modificarea caracterului interacţiunilor într-o microconfiguraţie, cît şi la stabilitatea acesteia, influenţînd astfel mecanismul rotamerizării.

Interacţiunile de tip Keesom, Debye, London etc., prin caracterul lor polar, deformaţional, dispersional etc. au, de regulă, efecte superpozabile, sesizabile în fenomenologia rotaţiilor interne. Este interesant de subliniat rolul interacţiunilor Van der Waals, chiar şi al celor mai slabe, în stabilizarea configuraţiilor macromoleculare capabile de reticulare, spre deosebire de structurile moleculare ordinare. Elastomerii moderat vulcanizaţi se caracterizează din acest punct de vedere prin interacţiuni de autostabilizare la nivelul unor lanţuri elementare relativ lungi şi caracteristice aşa-numitei *macroreticulări* (fig. 15, *a*). Flexibilitatea acestor lanţuri de reţea se opune rigidităţii lanţurilor scurte dintre nodurile structurii microreticulate, caracteristică, de exemplu, ebonitei (fig. 15, *b*). În acest caz, interacţiunile reunesc consecinţele prezenţei moleculelor agentului de vulcanizare între catene.

Starea elastică a polimerilor şi elasticitatea înaltă a elastomerilor, spre deosebire de celelalte două stări fizice ale polimerilor amorfi (sticloasă şi fluid-vîscoasă), comportă caracterizări fizico-structurale care cuprind cu predilecţie date şi rezultate obţinute prin diferitele procedee experimentale ale metodei termo-mecanice. Proprietăţile mecanice şi în special, cele elastice, rezistenţa la diverşi agenţi şi dependenţa de temperatură pot fi explicate cu ajutorul multor particularităţi de structură microfizică şi de mobilitate

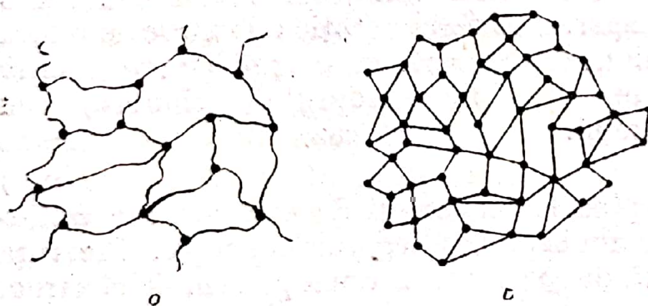


Fig. 15. Modele de reticulare: a — *cauciuc macroreticular (vulcanizat moderat)*; b — *ebonită microreticulată*.

conformaţională. Spre deosebire de polimerii plastici, elastomerii devin plastici la temperaturi mai joase; în această situaţie, macrolanţurile îşi pierd flexibilitatea. Împărţirea polimerilor în plastici şi înalt elastici este arbitrară, dat fiind că variaţia temperaturii influenţează sensibil caracterele lor distinctive la temperatura camerei. În tabelul 2 sînt cuprinşi cîţiva compuşi macromoleculari capabili de înaltă elasticitate în diferite condiţii de structură şi temperatură. Compuşii însemnaţi cu (x) se comportă elastomer, la temperaturi superioare celei ambiante, la fel ca polietilena, polipropilena şi polistirenul.

Tabelul 2

Compusul macromolecular	Formula structurală
cis-poliizopren	$(-CH_2-CCH_3=CH-CH_2-)$
polibutadienă	$(-CH_2-CH=CH-CH_2-)$
policloropren	$(-CH_2-CCl=CH-CH_2-)$
copolimer polietilenă + polipropilenă	$(-CH_2-CH_2-)+(-CH_2-CHCH_3-)$
copolimer polibutadienă + poliacrilonitril	$(-CH_2-CH=CH-CH_2-)+(-CH_2-CHCN-)$
copolimer polibutadienă + polistiren	$(-CH_2-CH=CH-CH_2-)+(-CH_2-CHC_6H_5-)$
policlorură de vinil (x)	$(-CH_2-CHCl-)$
alcool polivinilic (x)	$(-CH_2-CHOH-)$
acid poliacrilic (x)	$(-CH_2-CHCOOH-)$
polivinilamină (x)	$(-CH_2-CHNH_2-)$

2.2.3. Asocieri macromoleculare și efecte de volum [6—11]

Configurația entităților structurale, volumul și dispunerea lor reciprocă în sistemele macromoleculare condiționează, alături de flexibilitatea, rigiditatea și ramificarea catenelor principale, modul de asociere, de împachetare și orientare a diferitelor domenii constitutiv-structurale posibile în aceste sisteme. Polimerii de tip cauciuc au structura amorfă caracterizată de macrolanțuri relativ slab asociate, sau împachetate. Afînarea domeniilor din macrolanțuri, mai mult încîlcite decît compact împachetate, favorizează atît interacțiunile la mică distanță, cît și interacțiunile unor subentități relativ distanțate și aparținînd mai multor catene parțial limitrofe. Interacțiunile intermoleculare (mai adecvat zis, intermacromoleculare) împiedică local rotațiile interne și diminuează astfel flexibilitatea macrolanțurilor dezorganizat asociate. Creșterea barierei de potențial determinată de o asemenea limitare a rotației interne și identificată cu micșorarea flexibilității este de natură mecanică, sau cinetică; cu cît este mai înaltă bariera de potențial, cu atît devine mai lentă rotația internă și deci, trecerea de la o conformație la alta.

În aceste condiții se definește *flexibilitatea cinetică*, avînd ca măsură înălțimea barierei de potențial E_0. Se definește, de asemenea, *flexibilitatea termodinamică*, prin diferența energiilor potențiale $\Delta E = E_2 - E_1$, ținînd seama că un conformer poate trece, ca rezultat al mișcării termice, la echilibru termodinamic, de la o energie E_1 la alta E_2. Așadar, energia de tranziție ΔE dă o măsură a flexibilității lanțului în condiții de echilibru termodinamic. Acțiunea unui cîmp mecanic, electric etc., adăugată mișcării termice, determină deformarea conformerilor fără efectuarea unor rotații interne, dacă energia este insuficientă. De fapt, raportul dintre înălțimea barierei E_0 și energia cîmpului local de forțe condiționează și viteza tranziției de conformație. Rotația internă se reduce la o rotație de vibrație cînd energia este mică.

Grupele polare, simetria și frecvența așezării lor în lanț sînt adesea elemente de rigidizare a lanțului care le conține. Substituenții polari CN, OH, NO_2 și alții măresc interacțiunile odată cu frecvența lor în lanț. În policloropren, sau în cauciucul butadien-nitrilic, frecvența redusă a grupelor nitrilice și barierele joase nu diminuează prea mult flexibilitatea. Simetria grupelor polare față de atomii de carbon din catena principală duce la momente de dipol care nu afectează flexibilitatea nici în cazul catenelor cu multe legături duble. Barierele rotaționale în jurul legăturilor C—O, Si—O, C—N etc. sînt relativ joase, explicînd flexibilitatea macrolanțurilor de elastomeri siliconici, de poliuretani ș.a.m.d.

În structurile macromoleculare amorfe, cristaline, paracristaline sau mezomorfe coexistă în ponderi variabile diferite formaţiuni a căror organizare moleculară intimă devine decisivă pentru definirea stării de fază a polimerului dat. Formarea cristalitelor în condiţii de etirare, de temperatură, de solubilizare controlată a polimerilor în solvenţi volatili ş.a.m.d. este caracterizată de tendinţa de orientare în împachetare strînsă a macrolanţurilor, cel puţin în porţiunile, sau segmentele, care prin contactare favorizează interacţiunile intermoleculare şi anumite mecanisme cinetice.

Agregatele de lanţuri moleculare, relativ paralel orientate şi compactate, se definesc adesea printr-un coeficient de împachetare. În general, agregarea sub formă de pachet a macrolanţurilor este subordonată unor reguli şi legităţi care contribuie la elucidarea şi corelarea caracteristicilor geometrice şi structural-cinetice ale formaţiunilor cristalizabile. Formaţiunea cristalină, cristalinitatea, gradul de cristalizare etc. pot constitui şi ele, în acest context, noţiuni utile examinării structurii şi proprietăţilor remarcabile ale elastomerilor. Celula elementară, ca entitate de bază în studiul cristalografic al polimerilor cristalini sau cristalizabili, îşi găseşte o reprezentare comodă în cazul polietilenei (fig. 16). Dimensiunile sau axele celulei paralelipipedice de polietilenă, la temperatura de 30°C, sînt: $a = 7{,}41$ Å, $b = 4{,}94$ Å şi $c = 2{,}55$ Å. Axa c constituie, convenţional, distanţa cristalografică repetabilă, fiind coincidentă, după Natta şi Corradini [8], cu direcţia catenei principale.

Analiza roentgenografică furnizează date privind forma şi dimensiunile celulelor elementare, caracterul şi orientarea formaţiunilor cristaline (textura); interpretarea debyegramelor, aspectul difuz, sau apariţia de linii net conturate, devin revelatorii, de exemplu, pentru caracterul cristalinităţii

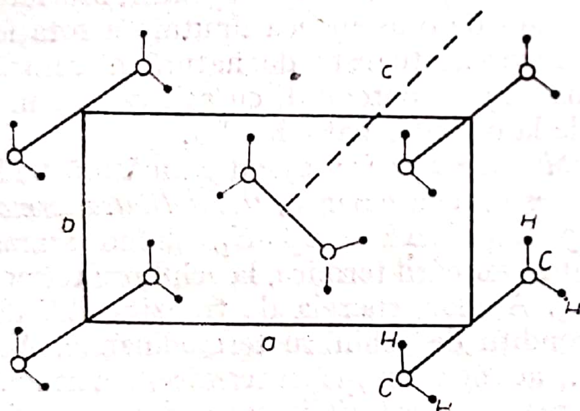


Fig. 16. Structura cristalină a celulei elementare de polietilenă.

unei probe de cauciuc înainte de tensionare mecanică (fig. 17, *a*) şi după tensionare (17, *b*). Sînt interesante în această privinţă deosebirile cinetico-morfologice constatate la cristalizarea cauciucului natural, sau vulcanizat, prin răcire sau prin tensionare mecanică. Prin răcire se produce o cristalizare lentă; la alungiri relative de cîteva sute de procente, cristalizarea este mai rapidă şi prezintă o mai bună orientare a lanţurilor. Calculele efectuate în baza datelor de analiză roentgenografică arată că formaţiunile cristaline de dimensiuni între 10^2 şi 10^3 Å cuprind doar porţiuni de lanţ, în timp ce alte părţi ale lanţurilor rămîn în componenţa domeniilor amorfe învecinate; cum lungimea macrolanţului de cauciuc natural se estimează la $2 \cdot 10^4$ Å, rezultă că în compunerea cristalitelor intră segmente relativ mici.

Cristalitele, sferulitele radiale (fig. 18) şi unele formaţiuni supermoleculare din structurile polimere susceptibile de stări înalt elastice (polipropilena izotactică, de exemplu) pot avea uneori dimensiuni de ordinul milimetrilor.

În organizarea structurilor macromoleculare intervine uneori tipic macrolanţul pliat, sau cutat (fig. 19). Lungimea lanţului pliat asigură formaţiunilor monocristaline dimensiuni ce pot atinge 10 μm; plierea lanţurilor are loc pe direcţia grosimii acestor formaţiuni, care este de ordinul 10^2 Å.

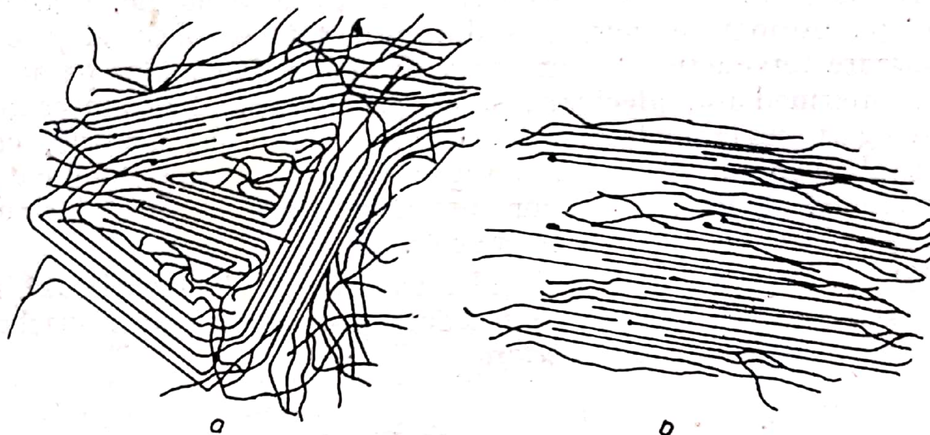


Fig. 17. Cristalitele înainte şi după tensionarea mecanică a unei probe de cauciuc parţial cristalizat.

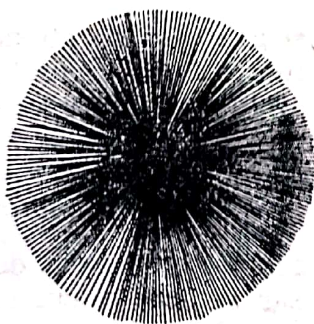


Fig. 18. Sferulită radială.

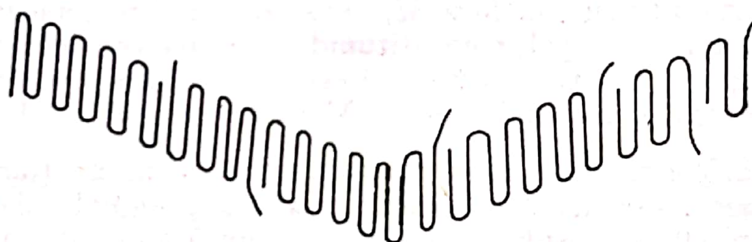


Fig. 19. Plierea macrolanţurilor în monocristal.

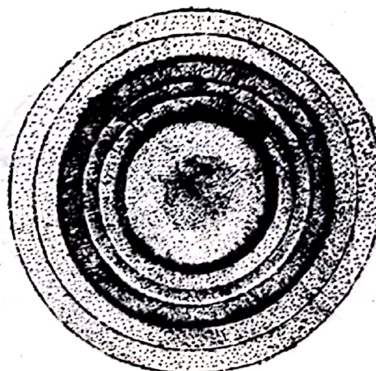


Fig. 20. Imagine tipică de difracţie X a unui polimer izotrop.

Importante informaţii calitative şi cantitative se pot obţine examinînd caracterul inelelor de difracţie ilustrînd specific policristalinitatea unor structuri (fig. 20). Textura, efectele ei anizotropice, proporţia fazelor coexistente, dimensiunile şi interstiţiile diferitelor formaţiuni, defectele de structură

interesează distinct, sau corelat în estimarea valorilor afectate modulului de elasticitate, indicelui de structurare, temperaturii de înmuiere etc.

Particularitățile de ordine pozițională și orientațională presupuse de agregarea macrolanțurilor avansează principiul conservării conformațiilor de minimă energie internă, odată cu postulatul împachetării lanțurilor, la distanțe echivalente cu razele Van der Waals ale atomilor învecinați prin compactare.

Reticularea prin agenți chimici sau prin iradiere generează punți de legătură chiar și între cristalite, stimulînd efecte de memorie, fibrilare intercristalină etc. Formațiuni microcristaline orientate se obțin și prin reacția de polimerizare topotactică a unui latex. Prezența domeniilor paracristaline, de ordine intermediară, afectează și ea proprietățile fizico-mecanice, prin natura agregării macromoleculare. Spațierea domeniilor amorfe, cristaline și paracristaline într-o structură eterogenă creează concomitent cu apariția unor defecte de structură, a unor distorsiuni, sau perturbări structurale, așa-numitul *volum liber* și unele efecte de volum.

Spațiul gol dintre atomi, molecule, macromolecule favorizează rotațiile interne și flexibilitatea, dar indică totodată și o insuficientă împachetare. În calculul *coeficientului de împachetare*

$$C_i = \frac{V_p}{V_r} = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{M/\rho} \qquad (1)$$

definit ca raport al volumului propriu V_p al atomilor și grupelor de atomi dintr-o moleculă, și al volumului real V_r al aceleiași molecule, intră date privind masa molară M, densitatea ρ și incrementele ΔV_i ale volumelor atomilor și grupelor constituind molecula considerată. Se observă că volumul propriu V_p pentru un mol este dat de produsul dintre N_A (numărul lui Avogadro) și volumul propriu $\sum_i \Delta V_i$ al moleculei. Calculul incrementului de volum ΔV_i cere date adecvate geometriei și interacțiunilor specifice moleculei de bază. Construcția oricărui model atomo-molecular necesar acestui calcul ia inițial în considerare legătura chimică a doi atomi și se dezvoltă treptat pînă la configurația corespunzătoare incrementului ΔV_i (indicele i ordonează constituenții). Modelul geometric al configurației de atomi sferici întrepătrunși

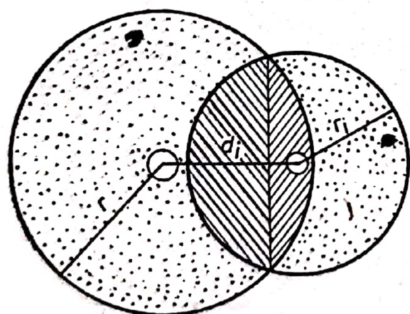


Fig. 21. Delimitarea incrementului de volum al unui atom.

(fig. 21) permite, prin datele implicate, să se calculeze în funcție de raza Van der Waals r a unui atom, precum și de aceea notată prin r_i a atomilor legați chimic de el, incrementul de volum considerat. Observînd că distanța $d_i < r + r_i$, se admite că lungimea d_i este mai mică decît suma razelor sferelor de interacțiune a celor doi atomi. Astfel, mărimea incrementului de volum

al atomului de rază r este dată de diferența dintre volumul sferic al acestui atom și volumul segmentelor sferice determinate de intersectarea sferelor celor doi atomi legați chimic:

$$\Delta V_i = \frac{4}{3}\pi r^3 - \sum_i \frac{1}{3}\pi h_i^2(3r - h_i). \qquad (2)$$

Înălțimea h_i a segmentului sferic se calculează după relația [10]:

$$h_i = r - \frac{r^2 + d_i^2 - r_i^2}{2\, d_i}. \qquad (3)$$

Legarea celui de-al doilea atom la configurația precedentă se face considerînd-o pe aceasta din urmă ca un atom de rază adecvată. Construirea modelului este dificilă în cazul unor molecule de bază complexe, calculele fiind laborioase; sînt cunoscute razele sferelor de interacțiune r și distanțele d_i astfel încît calculul volumelor proprii al celor mai frecvent întîlnite unități monomere se poate efectua concordant formulelor (2) și (3). Iată cîteva din aceste valori: raza atomului de carbon $r_C = 1{,}80$ Å, a hidrogenului $r_H = 1{,}17$ Å, a oxigenului $r_0 = 1{,}36$ Å, $r_N = 1{,}57$ Å, $r_{Cl} = 1{,}78$ Å, $r_F = 1{,}50$ Å, $r_{Si} = 2{,}1$ Å, ...; distanțele dintre atomi fiind $d_{C-C} = 1{,}54$ Å în cazul nucleului aromatic, $d_{C-C} = 1{,}48$ Å în lanț alifatic, $d_{C-H} = 1{,}08$ Å, $d_{C-O} = 1{,}50$ Å, $d_{C-Cl} = 1{,}77$ Å, $d_{Si-C} = 1{,}88$ Å, $d_{C=O} = 1{,}28$ Å, $d_{C=N} = 1{,}16$ Å, $d_{Si=O} = 1{,}64$ Å, ...

Valorile ΔV_i ale unor grupe atomice remarcabile pentru configurația moleculelor de bază din polimeri sînt calculate și redate în tabele [10]. Pentru polimerii cu densitatea 1,050—1,375 g/cm³ și cu masa molară a moleculei de bază cuprinsă între 44 și 474, volumele proprii sînt de ordinul a cîteva zeci sau sute de cm³/mol. Coeficientul de împachetare are astfel o valoare medie de 0,681, fiind redat de panta dreptei construite pentru a ilustra dependența densității polimerilor amorfi de valorile corespunzătoare ale raportului dintre masa molară M_0 a moleculei de bază și volumul propriu al acesteia (fig. 22). Polaritatea entităților structurale, ca și configurația lor influențează densitatea și coeficientul de împachetare.

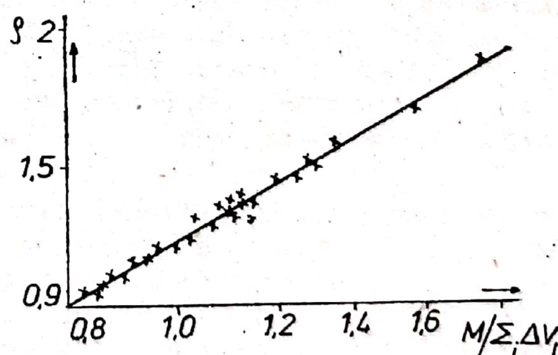


Fig. 22. Dependența densității polimerilor de volumul propriu al unității repetabile.

Asimetria de vibrație a diferitelor particule din structurile cristaline generează așa-numitul *volum de vibrație*, care apare ca volum liber continuu al particulelor. Acest volum descrește cu temperatura.

Uneori, este necesar să se ia în considerație împachetarea la zero absolut și volumul liber corespunzător V_0. B o y e r și S i m h a [11] au calculat

indicele de expansiune a volumului neocupat, $(V_v - V_0)/V_v$, în cazul unor polimeri în stare sticloasă, găsind valori de la 0,12 la 0,23; V_v este volumul liber la temperatura de vitrifiere T_v.

Volumul liber V_L mai este exprimat şi ca diferenţă între volumul V_T la o temperatură oarecare şi volumul unui mol calculat cu date de difracţie X, ţinînd seama de interacţiunile de tip Van der Waals (V_W), încît

$$V_L = V_T - V_W. \tag{4}$$

Se defineşte, de asemenea, *volumul de expansiune* $V_E = V_T - V_0'$, care apare ca o consecinţă a mişcării termice, fiind diferit de volumul fluctuant V_F.

Mişcarea de vibraţie a entităţilor structurale în limitele deplasării centrului masic conduce la considerarea *volumului fluctuant*

$$V_F = N_A \cdot V_G \tag{5}$$

exprimabil în $cm^3 \cdot mol^{-1}$. N_A reprezintă numărul moleculelor per mol, iar V_G constituie volumul deplasărilor fluctuante ale centrului de masă al unei molecule.

Şi acest volum — ca şi celelalte menţionate mai înainte — se include în *volumul liber*, identificat cu spaţiul neocupat de atomi şi molecule în diferite configuraţii sau agregate moleculare.

Poliizobutilena, de exemplu, are caracteristic următoarele date: $V_E = 0{,}125$, $V_F = 0{,}0017$, $V_0 = 0{,}320\ cm^3 \cdot mol^{-1}$.

Volumul de expansiune nu joacă totuşi un rol precumpănitor în cazul elastomerilor amorfi. În general, volumul liber, ca şi efectele de volum pot juca un anumit rol în studiul corelării caracteristicilor structurale cu proprietăţile fizico-mecanice ale elastomerilor.

Capitolul III

MECANICA STATISTICĂ A MACROMOLECULELOR. CONCEPTE ȘI LEGITĂȚI DE BAZĂ

3.1. Elemente de statistică conformațională [12—17]

Prin numărul imens de atomi și molecule, macromolecula constituie un colectiv statistic cu complexe interconexiuni structurale și cinetico-morfologice. Izolarea ipotetică a macromoleculei individuale, considerarea ei ca macrolanț capabil de nenumărate conformații și ignorarea frecventă a unor aspecte de interdependență la nivelul sistemelor macroscopice de fază condensată constituie modalități de abordare specifice inițierii studiilor privind structura și comportarea fizică a compușilor macromoleculari.

În baza unor asemenea modalități de abordare, asociate adecvat cu elemente de mecanică statistică și de teoria probabilităților, se elucidează din aproape în aproape o gamă diversă de mecanisme, esențiale în tratarea și interpretarea riguroasă a interconexiunilor de conformație și tranziție conformațională.

Macromolecula, compusul macromolecular, polimolecularitatea, gradul de polimerizare și multe alte reprezentări, concepte sau noțiuni definitorii se caracterizează prin elementele și atributele probabilist-statistice concurente în descrierea și definirea lor. Adiția, distribuția și tranziția conformațională sînt subordonate unor reguli și legități probabilist-statistice de participare și manifestare a entităților structurale într-o configurație.

Existența mișcării termice micro- și macrobrowniene, fluctuațiile generate de cîmpuri externe și varietatea rotamerilor sînt elemente componente, concomitente ale flexibilității macrolanțului. În realitate, macrolanțul prezintă o flexibilitate limitată, avînd în mișcarea sa de ansamblu și unele restricții locale, care imprimă anumitor secvențe de conformeri o mobilitate rotațională redusă. Frînarea rotațiilor interne conferă macrolanțului rigiditate mecanică, făcîndu-l mai puțin flexibil și reducîndu-i astfel capacitatea de tranziție conformațională. Macromolecula este considerată în acești termeni ca un sistem statistic cooperativ unidimensional, caracterul cooperativ decurgînd atît din legăturile conformerilor, cît și din reunirea lor în secvențe, care apar ca primordiale pentru explicarea rigidității mecanice.

În mecanica statistică, sau în statistica conformațională a macromoleculei, se folosește curent noțiunea de segment statistic, sau de segment Kuhn. Se admite *segmentul statistic* ca un segment de lanț, apt să dea o măsură a distanței de corelare a orientării unităților la distanță mică sau mare; cu cît este lanțul mai rigid, cu atît mai departe se resimte limitarea unghiului de rotație permis într-o orientare posibilă. În cadrul așa-numitului *model de persistență*, conceput pentru a caracteriza lanțul semirigid, se definește *lungimea de persistență* $l_p = S_s/2$, adică jumătatea lungimii S_s a segmentului statistic.

Alegerea arbitrară a lungimii segmentului de lanț adecvat flexibilității acestuia echivalează cu considerarea unor secvențe dintr-un număr mai mare sau mai mic de unități, după cum macrolanțul este mai rigid, sau mai flexibil;

pentru edificare, se poate considera un macrolanţ dintr-o mie de unităţi repetabile, care apare rigid cînd este împărţit în 50 de segmente de cîte aproximativ 20 de unităţi, putînd fi apreciat ca flexibil în aceleaşi condiţii, dacă este divizat în 100 de segmente de cîte 10 unităţi fiecare. Evident că modelul segmentului statistic comportă o diversificare mai largă a valorilor ilustrînd cantitatea şi lungimea sa în acelaşi lanţ. Segmentul statistic, deşi nu constituie o entitate

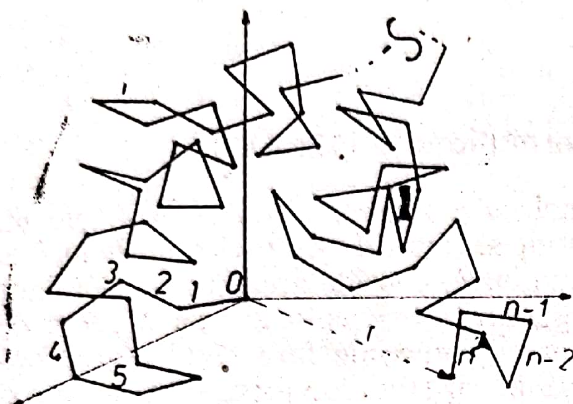


Fig. 23. Modelul macrolanţului cu articulaţii libere.

structurală reală, joacă, alături de distanţa extremităţilor macrolanţului, pe care dealtfel, o şi condiţionează, un rol important. Medierea mecanostatistică a unor asemenea mărimi devine deosebit de utilă.

3.1.1. Modelul macrolanţului cu articulaţii libere constituie o primă aproximare a macromoleculei, alcătuită din molecule capabile să se mişte una faţă de alta, după toate orientările posibile. Se admite că subentităţile lanţului (molecule de bază, unităţi repetabile, segmente), deşi legate una de alta, pot executa mişcări în toate direcţiile din spaţiu, fără a se întrepătrunde. Articulaţiile sau joncţiunile dintre subentităţile lanţului ipotetic permit nenumărabile conformaţii şi numeroase valori ale distanţei r dintre extremităţile sale. Modelul simplificat, constituit din n verigi, sau segmente de lanţ identice, de lungime l fiecare, este idealizat şi prin lipsirea subentităţilor de masă, volum sau alte dimensiuni, în afara lungimii. Cu toate imperfecţiunile sale, acest model segmental (fig. 23) facilitează găsirea unei modalităţi de exprimare a distanţei r, ca prim parametru în descrierea macromoleculei liniare. Se numerotează segmentele în ordine de la 1 pînă la n şi se consideră aleatorie orientarea lor ca vectori: $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \ldots, \vec{l}_n$; [14].

Problema „mersului la întîmplare" şi a distanţei parcurse după n paşi *(random walk)*, tratată original de A. Einstein, devine astfel o problemă cu soluţie simplă, în cazul lanţului segmental statistic *(random chain)*: vectorul $\vec{r}$ care leagă capetele lanţului este dat de suma celor n vectori $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \ldots, \vec{l}_{n-1}, \vec{l}_n$.

În statistica conformaţională, elaborată de Meyer, Guth, Mark, Kuhn şi alţii, se arată că probabilitatea ca extremităţile lanţului să se afle la o distanţă $r = L$ (lungimea maximă, sau lungimea de contur) este extrem de mică; la fel este şi probabilitatea coincidenţei capetelor lanţului ($r = 0$). Avînd în vedere cazurile similare şi alte considerente se optează, de regulă, pentru calculele distanţei pătratice medii $\langle r^2 \rangle$ [15].

Stabilirea unei expresii pentru r, corespunzătoare celei mai probabile conformaţii de lanţ, comportă cîteva considerente auxiliare.

Astfel, proiecția l_x a vectorului de lungime l pe axa Ox (fig. 24), cînd orientările oricărui vector din lanț sînt echiprobabile, are valoarea medie

$$l_x = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} (l \cos\theta) \sin\theta \cdot d\theta = 0, \tag{6}$$

iar valoarea pătratică medie

$$\langle l_x^2 \rangle = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} (l^2 \cos^2\theta) \sin\theta \cdot d\theta = \frac{l^2}{3}. \tag{7}$$

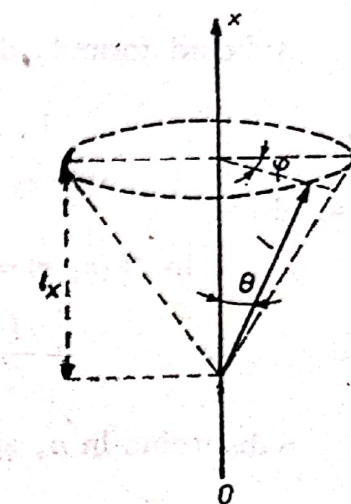


Fig. 24. Proiecția unui segment de lanț pe o axă.

Proiectînd pe Ox segmentele succesive din lanț se admite că

$$\langle l_x^2 \rangle^{1/2} = l/\sqrt{3}. \tag{8}$$

Se observă (fig. 25) că n_+ proiecții au sensul axei, iar n_- sînt de sens contrar axei de referință Ox și astfel, conform condițiilor schemei convenabile, se poate exprima proiecția

$$r_x = (n_+ - n_-) \cdot l/\sqrt{3} = q\,\frac{2\,l}{\sqrt{3}}, \tag{9}$$

unde

$$q = \frac{n_+ - n_-}{2}. \tag{10}$$

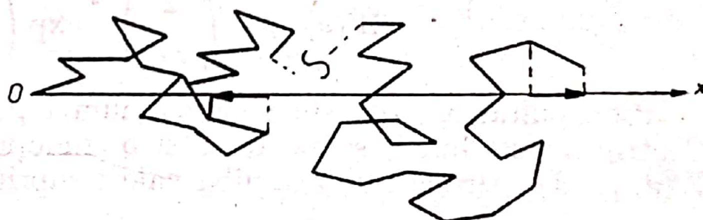


Fig. 25. Macrolanțul statistic și proiecția lui pe o axă.

Probabilitatea $W(n_+, n_-)$ a proiecției r_x se calculează știind că probabilitatea oricărui pas de proiecție pozitivă sau negativă este 1/2; cum $n_+ + n_- = n$ și

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{n_+ + n_-} = \left(\frac{1}{2}\right)^{n}, \tag{11}$$

numărul modurilor de succesiune a segmentelor în lanț este

$$\frac{n!}{n_+!(n - n_+)!} = \frac{n!}{n_+!\,n_-!}, \tag{12}$$

iar probabilitatea corespunzătoare devine

$$W(n_+, n_-) = \left(\frac{1}{2}\right)^{n} \cdot \frac{n!}{n_+!\,n_-!}. \tag{13}$$

Dacă se admite că $n \gg q$ pentru un lanț nu prea întins, atunci, observînd din (10) că $n_+ - n_- = 2q$, se poate scrie probabilitatea

$$W(n, q) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{\left(\frac{n}{2} + q\right)! \left(\frac{n}{2} - q\right)!}. \tag{14}$$

Aplicînd formula de aproximare Stirling

$$\ln n! = n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln 2\pi n, \tag{15}$$

se obține

$$\ln W(n, q) = n \ln n - n \ln 2 - n_+ \ln n_+ - n_- \ln n_- +$$

$$+ \frac{1}{2} (\ln n - \ln n_+ - \ln n_- - \ln 2\pi). \tag{16}$$

Substituind $\ln n_+$ și $\ln n_-$ cu $\ln n_\pm$ se poate scrie:

$$\ln \frac{n}{2}\left(1 \pm \frac{2q}{n}\right) = \ln n - \ln 2 \pm \frac{2q}{n} - \frac{2q^2}{n^2}, \tag{17}$$

astfel încît:

$$\ln W(n, q) = -\frac{2q^2}{n} - \frac{1}{2} \ln n + \frac{1}{2} \ln 2 - \frac{1}{2} \ln n, \tag{18}$$

de unde rezultă:

$$W(n, q) = \left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{2q^2}{n}\right). \tag{19}$$

Probabilitatea (19) este valabilă numai pentru valori q multipli de 1/2. Pentru lanțuri lungi, se poate găsi o funcție de distribuție încît pentru $W(n, q) \cdot dq$, parametrul q să aibă valori cuprinse între q și $q + dq$:

$$W(n, q)dq = \left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{2q^2}{n}\right) dq. \tag{20}$$

Prin schimbarea de variabilă

$$q = \frac{\sqrt{3}}{2l} r_x \tag{21}$$

se obține funcția de distribuție:

$$W(n, r_x)dr_x = \left(\frac{3}{2\pi n l^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{3r_x}{2nl^2}\right) dr_x. \tag{22}$$

Echiprobabilitatea orientărilor spațiale ale segmentelor de lanț face ca proiecțiile vectorului $\vec{r}$ pe axele de coordonate x, y și z să fie independente și

astfel funcţia de distribuţie spaţială să ia forma:

$$W(n, r_x, r_y, r_z)dr_x\, dr_y\, dr_z = W(n, r_x)\, W(n, r_y)\, W(n, r_z)\, dr_x\, dr_y\, dr_z =$$

$$= \left(\frac{3}{2\pi\, nl^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2\,nl^2}\right) dr_x\, dr_y\, dr_z. \quad (23)$$

Trecînd de la coordonatele carteziene la coordonatele sferice şi integrînd se obţine funcţia de distribuţie gaussiană:

$$W(n, r)dr = \left(\frac{3}{2\pi\, nl^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2nl^2}\right) 4\pi r^2\, dr. \quad (24)$$

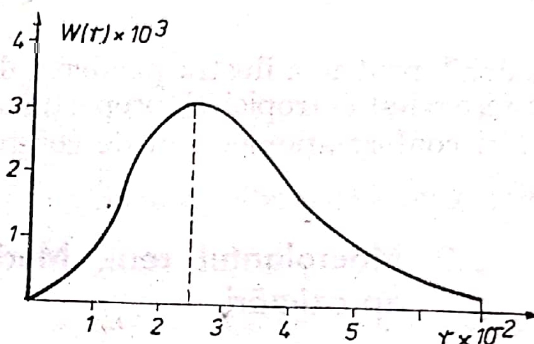


Fig. 26. Curba funcţiei de distribuţie a razei r a unui lanţ cu articulaţii libere.

Curba funcţiei gaussiene (fig. 26) trece printr-un maxim care indică distanţa cea mai probabilă a capetelor lanţului din n segmente de lungime l fiecare:

$$r_{pr}^2 = \frac{2}{3}\, nl^2. \quad (25)$$

Valoarea medie a distanţei r este calculabilă prin:

$$\bar{r} = \int_0^\infty r\, W(n, r)\, dr = \sqrt{\frac{8\, n\, l^2}{3\, \pi}}. \quad (26)$$

Distanţa pătratică medie a capetelor lanţului cu articulaţii complet libere se deduce din relaţia:

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty r^2\, W(n, r)dr = nl^2. \quad (27)$$

Se remarcă astfel că parametrul r^2 este de n ori mai mare în conformaţia de lanţ întins ($L^2 = n^2l^2$, L fiind lungimea de contur) decît în conformaţia de ghem statistic ($r^2 = nl^2$).

Cazul $r > nl$, rezultat din (24), este lipsit de sens fizic, iar valorile extreme ale parametrului $r \sim n^{1/2}$ sînt mai puţin probabile.

K u h n, G r ü n şi alţii au ameliorat modelul atribuindu-i un număr finit de segmente.

De reţinut că funcţia de distribuţie a distanţelor r este analogă funcţiei de distribuţie maxwelliană a vitezei moleculelor unui gaz

$$W(r) = A\, r^2 \exp\,(-b^2 r^2) \tag{28}$$

unde r substituie viteza v a moleculelor, A normează probabilitatea, iar $b^2 = 3/2\, nl^2 = 1/r^2_{pr}$.

Din analiza funcţiilor de distribuţie rezultă şi semnificaţia parametrului $n/n^{0,5}$ ca măsură a extensibilităţii lanţului cu articulaţii libere. Un lanţ cu $n = 100$ unităţi egale ca lungime are extensibilitatea potenţială $L/r = 10$; pentru $n=10^4$, $L/r = 10^2$. Extensibilitatea apare aşadar ca o flexibilitate adecvată modelului de lanţ segmental, capabil de nenumărate forme sau microstări exprimabile prin Ω în contextul postulatului lui Planck:

$$S = k\, \ln \Omega, \tag{29}$$

valabil pentru a ilustra ponderea dezordinii mulţimii formelor posibile prin intermediul entropiei S, proporţională cu logaritmul natural al numărului de stări conformaţionale sau de complexioni.

3.2. Macrolanţul real. Modele, parametri caracteristici, aproximări

Spre deosebire de lanţul segmental ideal, macrolanţul real este constituit din subentităţi care au masă, volum, formă proprie şi interacţionează cu restricţii în ansamblul macromoleculei capabile de treceri de la o conformaţie la alta.

Modelul lui Eyring (fig. 27) constituie o primă aproximaţie în realizarea apropierii lanţului segmental ideal de lanţul real. Acest model introduce o restricţie la extensibilitatea potenţială prin invarianţa unghiului de valenţă θ. Segmentul, sau unitatea structurală redată de el, execută mişcări dependente de mişcările segmentelor care îl cuprind. Considerînd fixă una din extremităţile segmentului $\vec{l}_i$, se observă, pentru θ = const., că extremitatea C_{i+1} poate descrie cercul de rază OC_{i+1}. Mişcarea acestui segment pe conul rezultat

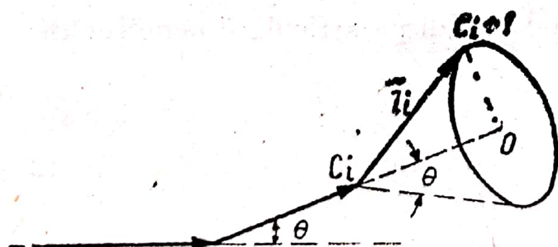


Fig. 27. Modelul lui Eyring.

din construcţia modelului Eyring se identifică cu rotaţia internă liberă. Unităţile unui lanţ alifatic pot efectua rotaţii susceptibile de o asemenea analogie.

3.2.1. Macrolanţul din rotameri liberi îşi găseşte un corespondent cvasireal prin adoptarea lanţului alifatic al polimetilenei $CH_3 \in CH_2 \ni_n CH_3$ cu n unităţi repetabile CH_2, de lungime $|\vec{l}|$ fiecare.

Avînd în vedere semnificaţia vectorială a dispunerii unităţilor în lanţ şi a distanţei dintre extremităţile acestuia se scrie:

$$\vec{r} = \sum_i^n \vec{l}_i. \tag{30}$$

Dată fiind importanţa imediată a parametrului r^2 pentru estimarea extensibilităţii şi a flexibilităţii mecanice se consideră

$$r^2 = \vec{r}\cdot\vec{r} = \sum_{i\,j} \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \tag{31}$$

(suma după i şi j se face de la 1 la n).

Valoarea pătratică medie include mediile produselor scalare $\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$, considerate pe toate conformaţiile posibile ale lanţului condiţionat de succesiunea sub unghi constant a legăturilor:

$$\langle r^2 \rangle = \sum_i l_i^2 + 2 \sum_{0<i<j<n} \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle. \tag{32}$$

Condiţia $i<j$ impusă sumei duble după i şi j duce la eliminarea termenilor echivalenţi $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$ şi $\vec{l}_j \cdot \vec{l}_i$ [17].

Calcularea expeditivă a parametrului r^2 se face cu ajutorul tabloului din produse scalare $\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$, dispuse şi corelate adecvat scopului urmărit:

$$r^2 = \left| \begin{matrix} \langle \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_1 \rangle & \langle \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_2 \rangle & \ldots\ldots & \langle \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_n \rangle \\ \langle \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_1 \rangle & \langle \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_2 \rangle & \ldots\ldots & \langle \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_n \rangle \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \langle \vec{l}_n \cdot \vec{l}_1 \rangle & \langle \vec{l}_n \cdot \vec{l}_2 \rangle & \ldots\ldots & \langle \vec{l}_n \cdot \vec{l}_n \rangle \end{matrix} \right| \tag{33}$$

Se observă că suma produselor scalare de pe diagonala tabloului este chiar primul termen din membrul doi al relaţiei (32). Se remarcă, de asemenea, echivalenţa produselor scalare dispuse simetric faţă de diagonală; fiecare din cele două părţi triunghiulare separate de diagonală conţine produse scalare totalizînd $\Sigma \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$. Suma elementelor diagonalei $\Sigma \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle = nl^2$ (cînd $l_i = l_j = l$) şi a elementelor cuprinse simetric de o parte şi de alta a aceleiaşi diagonale comportă relaţia convenţională:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 + 2 \left\backslash \begin{matrix} \langle \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_2 \rangle & \ldots\ldots\ldots\ldots & \langle \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_n \rangle \\ & \langle \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_3 \rangle \ldots\ldots & \langle \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_n \rangle \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots & \\ & & \langle \vec{l}_n \cdot \vec{l}_n \rangle \end{matrix} \right| \tag{34}$$

Expresia analitică a mărimii $\langle r^2 \rangle$ se obţine avînd în vedere la mediere şi ordinea atomilor de carbon C_i din catena principală. Din figura 27 rezultă că

$$\langle \vec{l}_i \rangle = \langle \overrightarrow{C_i C_{i+1}} \rangle = \langle \overrightarrow{C_i O} \rangle + \langle \overrightarrow{O C}_{i+1} \rangle, \tag{35}$$

iar

$$\langle \overrightarrow{C_i O} \rangle = \langle \vec{l}_{i-1} \rangle \cos \theta \tag{36}$$

şi că se poate scrie

$$\langle \vec{l}_i \rangle = \langle \vec{l}_{i-1} \rangle \cos \theta + \langle \overrightarrow{OC}_{i+1} \rangle \tag{37}$$

Multiplicînd scalar cu $\vec{l}_j$ vectorii din relaţia (37) se obţine:

$$\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j = \vec{l}_j \vec{l}_{i-1} \cos \theta + \vec{l}_j \, \overrightarrow{OC}_{i+1} \tag{38}$$

din care dispare ultimul termen, avînd valoarea medie nulă, ca urmare a echiprobabilităţii poziţiilor atomului C_{i+1} pe cercul de bază al conului de valenţă; se stabileşte că:

$$\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle = \langle \vec{l}_j \cdot \vec{l}_{i-1} \rangle \cos \theta. \tag{39}$$

Rezultatul anterior se extinde prin recurenţă produsului scalar

$$\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+k} \rangle = l^2 \cos^k \theta. \tag{40}$$

Substituind corespunzător in (34) ca urmare a relaţiei (40) se poate scrie

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 + 2l^2 \left| \begin{array}{ccccc} \cos\theta & \cdots & \cdots & \cdots & \cos^{n-1}\theta \\ & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ & & \cdots & \cdots & \cdots \\ & & & \cdots & \cdots \\ & & & & \cos\theta \end{array} \right| \tag{41}$$

Această formă dă, după efectuarea calculelor presupuse de însumarea elementelor din semitablou şi gruparea convenabilă a rezultatelor parţiale, formula

$$\langle r^2 \rangle = l^2 \left[\frac{n(1+\cos\theta)}{(1-\cos\theta)} - \frac{2\cos\theta(1-\cos^n\theta)}{(1-\cos\theta)^2} \right] \tag{42}$$

Formula (42) dă expresia distanţei pătratice medii a macrolanţului constituit din n rotameri liberi. Pentru $n > 10^2$, ultima formulă devine şi mai adecvată modelului lui Eyring:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}. \tag{43}$$

Factorul $\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}$ din formula lui Eyring (43) reprezintă valoarea raportului dintre parametrii r^2 corespunzători lanţului cu rotaţii libere şi respectiv, cu

articulații libere. În cazul lanțului polimetilenic cu legături C_i—C_{i+1} care fac unghiul $\theta = 70°32$, $\cos\theta = 1/3$ și

$$\langle r^2 \rangle = 2\,nl^2 \qquad (44)$$

se constată că invarianța unghiului de valență duce la creșterea distanței $\langle r^2 \rangle$ de două ori față de corespunzătoarea aceluiași lanț, dar presupus din unități articulate liber.

Cercetările efectuate de W a l l, B e n o î t și alții confirmă și dezvoltă rezultatele obținute pe baza modelului lui Eyring, permițînd asimilarea procesului rotațiilor interne cu un proces de tip Markov. Astfel, în exprimarea funcției de distribuție a distanței r se identifică probabilitatea unei tranziții cu probabilitatea efectuării unei rotații interne libere; se poate scrie

$$W(n, r)\,\mathrm{d}r = \left(\frac{3}{2\pi\ r_{pr}^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{3r^2}{2r_{pr}^2}\right) 4\pi\, r^2\, \mathrm{d}r, \qquad (45)$$

observînd că

$$r_{pr}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}. \qquad (46)$$

3.2.2. Distanța r_{ij} dintre două unități oarecare constituie un parametru care prezintă interes în exprimarea riguroasă a parametrului fundamental r. În același lanț polimetilenic pot fi considerați doi atomi C_i și C_j; distanța lor este chiar lungimea vectorului r_{ij} și se exprimă prin relația:

$$r_{ij}^2 = \sum_{i'=i+1}^{j} l_{i'}^2 + 2 \sum_{i<i'<j'\leq j} \vec{l}_{i'} \cdot \vec{l}_{j'}. \qquad (47)$$

Probabilitatea ca un segment j să se afle în intervalul $\mathrm{d}r_{ij}$, situat la distanța r_{ij} de segmentul i, se exprimă prin $W_{ij}(r_{ij})\mathrm{d}r_{ij}$. Dacă x, y și z sînt componentele vectorului $\vec{r}$, atunci $\mathrm{d}\vec{r}$ poate fi considerat volumul elementar $\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$. Funcția W_{ij} se poate astfel adapta unei perechi de atomi, sau de substituenți, fiind de tip gaussian ca și funcția $W(n, r)$. Cînd $|j - i|$ ia valori mai mici decît valorile corespunzătoare unui număr de 20—50 legături succesive, funcția de distribuție intersegmentală W_{ij} își pierde caracterul gaussian [17]. Lanțurile scurte nu pot face obiectul acestei analize distributive.

3.2.3. Raza de girație a macromoleculei este un alt parametru important pentru descrierea și explicarea mișcării macrobrowniene. Segmentele de lanț au mișcări și în raport cu centrul masic C_m al macromoleculei. Figura 28 ajută interpretarea acestei caracteristici geometrice semnificative a moleculei polimere, definită prin relația

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} s_i^2, \qquad (48)$$

unde vectorii $\vec{s}_1$, $\vec{s}_i$ și $\vec{r}_i$, care leagă respectiv, prima unitate a lanțului de C_m, ca și altă unitate i, precum și unitățile 1 și i se află în relația evidentă (în ipoteza că $m_1 = m_2 = \ldots. = m_n \equiv m$),

$$\vec{s}_i = \vec{r}_i + \vec{s}_1. \qquad (49)$$

Dar, conform definiţiei centrului de masă, se poate scrie că:

$$\sum_i m_i s_i = 0 \text{ sau } \vec{s}_1 = -\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\vec{r}_i, \tag{50}$$

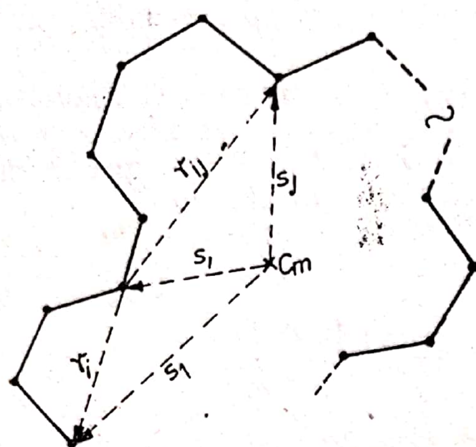


Fig. 28. Elemente conjugate în definirea razei de giraţie.

ştiind relaţia

$$\sum_{i=1}^{n}\vec{s}_i = 0. \tag{51}$$

Se deduce astfel relaţia:

$$s_1^2 = \frac{1}{n^2}\sum_i\sum_j \vec{r}_i\cdot\vec{r}_j \tag{52}$$

care, cu precedentele, prin calcule imediate, dau

$$s^2 = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\vec{s}_i\cdot\vec{s}_i = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(\vec{r}_i+\vec{s}_1)\,(\vec{r}_i+\vec{s}_1) =$$

$$= \frac{1}{n}\sum_i r_i^2 + s_1^2 + \frac{2}{n}s_1\sum_i r_i = \frac{1}{n}\sum_i r_i^2 - s_1^2 = \tag{53}$$

$$= \frac{1}{n}\sum_i r_i^2 - \frac{1}{n^2}\sum_i\sum_j \vec{r}_i\cdot\vec{r}_j.$$

Produsul scalar $\vec{r}_i\cdot\vec{r}_j$ ia forma

$$\vec{r}_i\cdot\vec{r}_j = \frac{r_i^2 + r_j^2 - r_{ij}^2}{2} \tag{54}$$

încît:

$$s^2 = \frac{1}{2n^2}\sum_i^{n}\sum_j r_{ij}^2 = \frac{1}{n^2}\sum_{j=1}^{n}\sum_{i<j} r_{ij}^2. \tag{55}$$

Medierea statistică pe mulţimea conformaţiilor duce la:

$$\langle s^2\rangle = \frac{1}{n^2}\sum_{j=1}^{n}\sum_{i<j}\langle r_{ij}^2\rangle. \tag{56}$$

Admiţînd exprimarea mărimii $\langle r_{ij}^2\rangle$ în termenii relaţiei $\langle r^2\rangle = nl^2$ şi scriind deci:

$$\langle s^2\rangle = \frac{1}{n^2}\sum_{j=1}^{n}\sum_{i<j}(j-i)\,l^2 \tag{57}$$

se obţine, după efectuarea sumelor:

$$\langle s^2\rangle = \frac{nl^2}{6} = \frac{\langle r^2\rangle}{6}. \tag{58}$$

Aceasta este una din căile stabilirii unei relații între doi parametri de bază pentru descrierea macromoleculei. Se arată astfel că raza de girație (sau, de inerție) a macrolanțului segmental este de circa 2,5 ori mai mică decît distanța r.

În acest context, prezintă interes și legea de distribuție a segmentelor lanțului față de C_m. Isihara, Debye și Bueche [18, 19] au elucidat caracterul distribuției considerînd densitatea ρ_s a segmentelor aflate la distanța d față de C_m:

$$\rho_s = A \exp\left(-B^2 d^2\right). \tag{59}$$

A și B au valori care depind de s, r și n, conform relației (58). Distribuția este cvasigaussiană:

$$\rho_s = n \left(\frac{9}{\pi \langle r^2 \rangle}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{9\, d^2}{\langle r^2 \rangle}\right) \tag{60}$$

satisfăcînd concordanța necesară dintre model și lanțul real.

Atît r, cît și s intervin în definirea densității și distribuției segmentelor Raza de girație devine astfel o măsură a domeniului de evoluție conformațională a macromoleculei.

3.2.4. Momentele de distribuție se adaugă parametrilor anterior menționați în diferite corelații, contribuind la aprofundarea cunoașterii macromoleculei reale. Parametrul $\langle r^2 \rangle$, spre deosebire de r, caracterizează mai bine mobilitatea conformațională a macromoleculei, constituind prin aceasta un moment de distribuție. El este un moment de distribuție de ordinul doi, ca și $\langle s^2 \rangle$, dat fiind că ajută elucidarea mecanismelor de corelare a direcțiilor vectorilor consecutivi din produsele scalare $\langle \vec{l_i} \cdot \vec{l_j} \rangle$.

Considerarea variabilei r la puterea a patra, a șasea etc. și deci, introducerea unor momente de distribuție de ordin superior mărimii $\langle r^2 \rangle$ vizează obținerea de informație suplimentară în legătură cu starea și comportarea macromoleculei reale. Aproximările de ordin superior ameliorează astfel rigoarea și calitatea interpretării științifice. Absența perturbărilor cauzate de acțiuni externe sau de efecte hidrodinamice se notează, în particular, prin r_0^2, s_0^2, r_0^4 etc.

3.2.5. Raportul caracteristic intervine uneori în descrierea stării macromoleculei, conjugîndu-se cu momentele de distribuție printr-o relație de definiție de forma: $R_c = \langle r^2 \rangle_0 / nl^2$. Acest raport este egal cu unitatea pentru toate valorile n ale lanțului segmental cu articulații libere și neperturbat. R_c depinde însă de n cînd se includ în calcule momente de ordin mai mare, devenind, de exemplu:

$$R_c^{(2)} = \frac{\langle r^4 \rangle_0}{n^2 l^4}. \tag{61}$$

Cu ajutorul parametrilor cunoscuți se pot corela caractere de structură și de interacțiune intramoleculară, interatomică sau intersegmentală. Astfel, se poate exprima raza de girație neperturbată în funcție de numărul legăturilor n sau de numărul $n+1$ al atomilor unei carbocatene. Considerînd relația $\langle r_{ij}^2 \rangle_0 = (j-i) l^2 = u \cdot l^2$, valabilă cînd se ține seama de interacția atomilor j și i, distanțați în lanț, se poate scrie adecvat datelor cazului examinat [17] că:

$$\langle s^2 \rangle_0 = \frac{l^2}{(n+1)^2} \sum_{0 \leq i < j \leq n} (j-i) = \frac{l^2}{(n+1)^2} \sum_{j=1}^{n} \sum_{u=1}^{j} u = \frac{l^2}{(n+1)^2} \sum_{1}^{n} \frac{j(j+1)}{2}. \tag{62}$$

După efectuarea sumelor corespunzătoare și efectuarea calculelor privind raza de girație, conform celor arătate anterior, se obține:

$$\frac{\langle s^2\rangle_0}{nl^2}=\frac{1}{6}\,\frac{n+2}{n+1}. \tag{63}$$

Acest raport caracteristic depinde totuși de n, spre deosebire de R_c; el satisface *relația lui Debye* [20]:

$$\langle s^2\rangle_0=\frac{\langle r^2\rangle^0}{6} \tag{64}$$

avînd forma (58), dar pentru $n\to\infty$.

Influența reciprocă a atomilor j și i din lanțul real se estimează în funcție de $\vec{r}_{ij}$ care, la rîndul său, depinde de $u=j-i$. Pentru u de valori mari, sînt mari și distanțele interatomice, iar acțiunea interatomică descrește. Mărimea r_{ij} devine astfel, după Kuhn [21], segmentul statistic revelator pentru rigiditatea mecanică a macrolanțului real, caracterizat, de regulă, prin $R_c\neq 1$.

În aceste condiții, se ajunge la substituirea lanțului ideal cu lanțul echivalent din n' legături, de lungime $l'<l$ fiecare.

Condiția de substituire impune relațiile

$$n'l'=L \tag{65}$$

și

$$n'l'^2=\langle r^2\rangle_0. \tag{66}$$

În acești termeni, lungimea de contur a lanțului polimetilenic este:

$$L=0{,}83\ n\cdot l, \tag{67}$$

iar

$$\langle r^2\rangle_0=6{,}7\ nl^2. \tag{68}$$

Se deduce astfel că $n/n'\simeq 10$; segmentul echivalent are circa 10 legături de lanț cu articulații libere.

În unele cazuri, modelul lanțului echivalent este caracterizat de un segment de lungime $b=(\langle r^2\rangle_0/n)^{1/2}$. Modelul de lanț echivalent are și el carențe care îl fac relativ perfectibil.

3.3. Alte caracteristici și aproximări ale lanțului real decurg din acceptarea istorică a unor simplificări sau ipoteze de lucru care s-au dovedit nefaste pentru o tratare corectă a relațiilor și aspectelor privind microfizica structurilor macromoleculare. Rafinarea modelului statistic, dublat de caracterele unui model matematic bazat pe date experimentale și rezultate teoretice certe, reunește eforturi și contribuții concrete în elucidarea numeroaselor mecanisme proprii macromoleculei reale. Dacă în modelul lui Eyring [22], datînd încă din 1932, rotația internă este considerată complet liberă, în modelele ulterioare acestuia (perfecționate succesiv de Sadron [23], Benoît [24], Tobolsky [25], Volkenstein [26], Flory [27] și alții), restricțiile, conforme realității, apropie sensibil cunoașterea fenomenului rotațiilor interne de comportarea autentică a macrolanțului.

3.3.1. Modelul rotamerului frînat steric este introdus pentru a elimina unele discordanțe dintre teorie și experiența concretă.

În realitate, interacțiunile moleculelor de bază sau ale substituenților poartă amprenta așa-numitelor *împiedicări sterice*, influente la nivelul unghiurilor de rotație internă virtuală.

Rotația internă este relativ frînată ca urmare a modului de dispunere reciprocă și de interacțiune a subunităților care compun unitățile repetitive. Analiza unei asemenea rotații în termenii geometrici ai figurii 29 rezidă, de fapt, în urmărirea evoluției unui atom C_i dintr-o secvență carbocatenară de trei legături.

Poziția atomului C_i, definită dependent de pozițiile reciproce ale atomilor C_{i-1}, C_{i-2} și C_{i-3}, este ocupată de acesta cu o anumită probabilitate; legătura C_{i-1}—C_i nu este coplanară cu celelalte două. Limitarea mișcării atomului C_i pe cercul de bază al conului de valență reduce lungimea arcului descris și impune doi parametri semnificativi:

$$\langle \cos \varphi \rangle = \gamma \quad \text{și} \quad \langle \sin \varphi \rangle = \varepsilon \qquad (69)$$

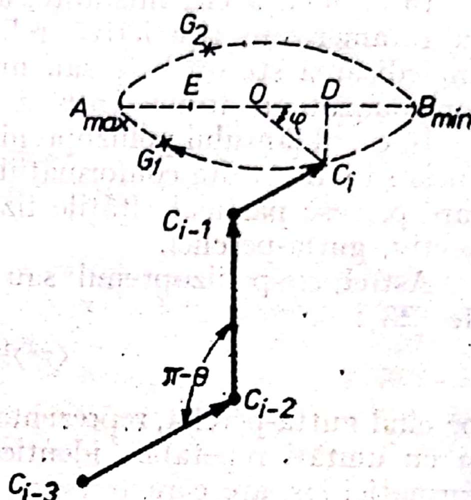


Fig. 29. Restricțiile rotamerizării.

care exprimă frînarea rotației în concordanță cu microconformațiile și cu interacțiunile substituenților. Așa se explică aparențele de poziții favorizate ale unor atomi sau substituenți în procesele elementare de rotamerizare.

Sînt bine cunoscute formele *trans* și *gauche* care decurg din cele trei poziții remarcabile ale atomului C_i pe cerc, în cazul carbocatenelor polimere. Dacă C_i se află în B, cînd $\varphi = 0$ sau 360°, secvența celor 4 atomi de carbon are forma *trans*; în poziția G_1, corespunzătoare unghiului $\varphi = 120°$, secvența este caracterizată de o altă energie de interacție conformațională și anume, aceea proprie formei *gauche*-1. În poziția A, deci cînd $\varphi = 180°$, atomul C_i se află la distanță minimă de atomul C_{i-3} și secvența dată are forma *cis*, caracterizată de o interacțiune mai puternică a atomilor extremi și de o mai mică stabilitate conformațională. În poziția G_2, caracterizată de $\varphi = 240°$, energia de interacțiune, proprie conformației *gauche*-2, este egală cu aceea a formei simetrice G_1, cu condiția ca interacțiunile atomilor secvenței să nu fie influențate de dispunerea diferită a substituenților din afara acestei secvențe.

Estimarea energiei de interacție proprie unei microconformații de rotamer, sau de secvență de lanț, este, de regulă, afectată de particularitățile sterice ambiante, de flexibilitatea macrolanțului și de eventuala sa ramificare. Dispunerea și frecvența substituenților în lanț influențează rotamerizarea. Unghiul φ poate avea valori diferite de la un rotamer la altul, dar apropiate de o anumită valoare medie. Efectele sterice locale și mulțimea rotamerilor dintr-un lanț dau caracter statistic parametrilor γ și ε, care intervin în exprimarea cantitativă a restricțiilor de rotamerizare.

Probabilitatea unei valori a unghiului φ, caracteristică pentru un proces de rotamerizare a unui macrolanț în totalitatea sa, depinde și de alți factori influenți, cum sînt temperatura, tensiunile mecanice, prezența și natura unor ingredienți etc.

Constatînd că în cazul rotației libere,

$$\gamma = 0 \qquad (70)$$

5 — c. 855 40

şi că

$$\varepsilon = 0 \tag{71}$$

dacă unghiurile φ accesibile sînt simetrice faţă de $\varphi = \pi$, ca în cazul poziţiilor G_1 şi G_2, se observă că aceşti doi parametri au valori diferite de zero, pentru valori oarecare ale unghiului φ.

În asemenea circumstanţe, analiza statistică conformaţională a lanţurilor cu rotamerizare restrictivă reliefează două tipuri de probleme, după cum împiedicarea sterică este sau nu simetrică în raport cu poziţia atomului C_i, corespunzătoare formei *trans* a secvenţei considerate.

În cazul lanţului poliizoprenic caracterizat de împiedicări sterice favorabile uneia sau alteia din conformaţiile *cis* sau *trans*, se pot face anumite constatări care privesc particularităţile fizico-structurale ale cauciucului natural şi respectiv, gutta-perchei.

Astfel, *cis*-poliizoprenul sau cauciucul natural poate fi descris primordial de [28]:

$$\langle r^2 \rangle_{cis}^{1/2} = 2{,}01\ n^{1/2}\ \text{Å}, \tag{72}$$

pe cînd gutta-percha, reprezentată de lanţuri cu acelaşi grad de polimerizare n şi cu unităţi repetabile identice ca lungime şi orientare reciprocă cu ale conformaţiei *cis*, are caracteristic

$$\langle r^2 \rangle_{trans}^{1/2} = 2{,}90\ n^{1/2}\ \text{Å}. \tag{73}$$

Se impune ca atare constatarea că pentru o lungime dată a lanţului, cu l şi θ constante, distanţa dintre extremităţi r este mai mare pentru forma *trans* decît pentru forma *cis*. Aşa se explică, după Wall [28], marea extensibilitate a cauciucului faţă de aceea a gutta-perchei, admiţînd că au acelaşi $\langle n \rangle$. Treloar consideră însă că diferenţa de extensibilitate potenţială a acestor doi polimeri decurge din faptul că gutta-percha la temperatura camerei cristalizează mai repede decît cauciucul amorf.

Interacţiunile atractive sau repulsive ale atomilor sau grupelor atomice vecine fac ca anumite poziţii sau/şi rotaţii interne ale lor să fie mai mult sau mai puţin probabile, după cum barierele de potenţial aferente sînt mai joase sau mai înalte. Barierele energetice de ordinul 5 kT, care limitează rotaţia internă a grupelor metilice [29] într-o secvenţă $CH_3—CH_2—CH_3—\ldots$, duc totodată la anumite probabilităţi pentru unele poziţii privilegiate în procesul rotamerizării, diferenţiind probabilităţile şi poziţiile corespunzătoare într-o manieră care face nesatisfăcătoare simpla tratare statistică a macrolanţului cu rotameri liberi. Prezenţa atomilor de hidrogen în asemenea secvenţe şi apariţia în consecinţă a unor interacţiuni repulsive perturbatoare complică interpretarea mecanismului de rotamerizare frînată, în condiţiile unor bariere de potenţial de peste 3 kcal/mol. Atomii H ajung, în unele poziţii ale substituenţilor, să se afle la distanţe mai mici decît distanţa corespunzătoare razei Van der Waals de interacţiune normală. Eliminarea din lanţ a unor atomi H, prin includerea anumitor substituenţi care introduc legături duble sau triple, face ca rotaţia internă în jurul legăturilor simple să devină mai liberă. Aşadar, prin substituirea unor atomi H, descreşte perturbaţia repulsivă a acestora şi scade, ca atare, înălţimea barierei energetice [30].

Prezenţa legăturilor duble în macrolanţul de cauciuc natural contribuie, în acest consens, la creşterea libertăţii de rotaţie internă în jurul legăturilor simple.

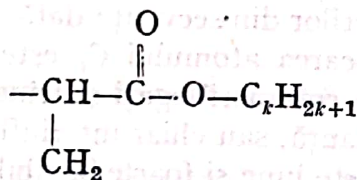
Lungimea statistică a lanţului depinde, prin urmare, de prezenţa legăturilor duble sau triple care afectează rotaţia legăturilor simple în sensul creşterii

probabilității relative a unor poziții ale acestora, în procesul rotamerizării. Așa, de exemplu, un lanț alifatic constituit din mai multe entități de formă *trans* decît cele de formă *cis*, mai scurte, are distanța medie r mai mare decît același lanț, cu formă *cis* predominantă în șirul entităților.

Interacțiunile de schimb ale radicalilor, ca și influențele specifice ale *para-* și *orto*-izomerilor din lanț afectează local procesul rotamerizării și odată cu aceasta, valoarea parametrului r. Unghiurile de valență și legăturile sînt deformate ca urmare a tensionării lanțului în care perturbările rotației interne se manifestă din cauzele menționate. Particularitățile de regularitate care decurg din succesiunea cap—coadă a entităților structurale, ca și cele de stereoregularitate sau tacticitate generate de alternarea așezării radicalilor față de planul lanțului întins se adaugă și ele cauzelor echivalente cu împiedicările sterice în efectuarea rotațiilor interne.

Rotațiile interne sînt afectate de caracterul diizotactic, disindiotactic sau X—izo—Y—sindiotactic al succesiunii și alternanței în lanț, proprii rotamerilor care conțin substituenți X și Y. Radicalii laterali de tip X, Y etc. influențează prin prezența și natura lor, atît ordinea în apropiere cît și ordinea la distanță a lanțurilor flexibile. Regularitatea și stereoregularitatea conformerilor în lanț pot constitui elemente favorabile cristalizării polimerilor în anumite condiții; chiar și structurile neordonate pot cristaliza dacă entitățile macrolanțurilor conțin grupe OH caracterizate de raze Van der Waals apropiate de raza atomului H. Asemenea constatări și altele duc la concluzia că rotațiile interne puternic frînate apropie lanțul de o conformație relativ stabilă, mai propice în comparație cu celelalte, proprii cristalinității polimerului.

Din acest punct de vedere, exemplul polimerilor acrilici



devine semnificativ; astfel, polimerii care au $k \leqslant 3$ cristalizează în mod obligatoriu, în timp ce pentru $4 \leqslant k \leqslant 10$, cristalizarea este practic imposibilă, independent de condiții. Polibutilacrilatul ($k=4$) constituie un elastomer tipic pentru acești polimeri.

În cazul $k > 10$, ramificarea lanțurilor, și nu tacticitatea lor, este responsabilă de tendința de cristalizare a polimerilor respectivi. Radicalii parafinici din asemenea lanțuri împiedică rotația internă și înlesnesc o anumită reticulare și cristalinitate, în pofida unei inconsistente împachetări.

Trebuie avut permanent în vedere conceptul de împiedicare sterică în evoluția conformerilor ca rotameri, sau izomeri de rotație, mai ales prin semnificația sa energetică decît cea geometrică. Viața unui izomer de rotație, ca formă simplă de manifestare a unui conformer, interesează prin parametrii de stabilitate și libertate impuși, nu atît de considerente sterice cît de interacții de schimb. Într-un lanț real, izomerii adiacenți și opuși, de tip *gauche* de exemplu, nu sînt obligatoriu echivalenți din punct de vedere energetic și o asemenea observație poate fi pusă pe seama diferenței interacției lor de schimb.

Considerarea celor mai importante particularități fizico-structurale și bilanțuri energetice implicate în rotația internă relativ frînată a unui conformer presupune de regulă, introducerea unei funcții de potențial $U(\varphi)$, aptă să descrie variația energiei potențiale de interacție cu unghiul φ. În general, formu-

larea matematică a problemei de rezolvat în estimarea probabilității relative a unghiului φ de rotație internă, corespunzător uneia sau alteia din pozițiile limită ale rotamerului restricționat, include caracteristic dependența probabilității $W(\varphi)$ de un factor boltzmannian sub forma:

$$W(\varphi)\,d\varphi = \text{const.}\exp[-U(\varphi)/kT]\cdot d\varphi. \quad (74)$$

Se admite, pentru simplificare, că funcția $U(\varphi)$ este simetrică în raport cu planul figurii 29, trecînd printr-un minim în B unde $\varphi = 0$ și avînd o valoare maximă în punctul A, cealaltă extremitate a diametrului cercului de bază al conului de valență.

Proiecția poziției atomului C_i pe diametrul AB fiind D, se observă că distanța OD poate constitui, în raport cu OB, o măsură plauzibilă a deplasării față de centrul O al extremității legăturii $C_i - C_{i-1}$. Dacă, în loc să se urmărească mișcarea atomului C_i pe cerc în sensul indicat, se ia în considerație doar deplasarea proiecției acestuia pe diametrul AB, se reduce problema rotației interne a legăturii $C_i - C_{i-1}$ la o problemă de mișcare oscilatorie a proiecției atomului C_i pe diametrul AB. În cazul rotației interne complet libere, oscilația proiecției D va fi de amplitudine $OA = OB$. Restricțiile reduc mai mult sau mai puțin elongația oscilației punctului D pe diametrul AB.

La un moment dat, într-un caz particular arbitrar, se poate considera că mișcarea de rotație internă frînată se efectuează pe un arc de cerc ale cărui capete au ca proiecții pe diametrul AB, punctele D și E. Între aceste puncte se efectuează oscilația, de o parte și de alta a centrului O. Segmentele OD sau OE pot fi diferite ca lungime într-o oscilație care ilustrează o rotație internă împiedicată oarecare. Evident că mișcarea examinată astfel este afectată de mișcările similare ale rotamerilor din secvența dată, ca și a celorlalți din lanțul cu n rotameri. Așadar, mișcarea atomului C_i este extrem de complicată în conjunctura sistemului de n rotameri legați și frînați în condiții de interacții specifice ordinii la mică distanță, sau chiar interinfluenței lor la distanțe relativ mari, cînd macrolanțul este lung și foarte flexibil. Într-o asemenea conjunctură a rotamerizării, aproximația oscilației limitate a proiecției D, substituită rotației interne frînate a atomului C_i, nu falsifică realitatea și nu diminuează importanța modelului adoptat.

Este indicat să se accepte că oscilația între D și E, sau rotația frînată de unghi φ, sînt condiționate la un moment dat de coexistența și de interacțiunile entităților întregului lanț, influențat la rîndul său de lanțurile imediat vecine în sistemul polimer dat.

Metodele fizicii statistice permit, în acest context, să se determine probabilitatea $W(\varphi)\,d\varphi$ ca legătura $C_{i-1}-C_j$ să se găsească la un moment dat pe conul de valență, în intervalul de la φ la $\varphi + d\varphi$; în accepțiunea modelului atomului oscilant, se pune problema estimării probabilității $W(x)\,dx$ ca la un moment dat, punctul D să se afle pe diametrul AB la o distanță de O, într-un interval x, $x+dx$.

În cazul rotației interne libere, poziția medie a proiecției D s-ar afla în centrul O, pe cînd în absența acesteia, ar fi preferată o poziție medie apropiată de B, convenabilă chiar prin forma *trans* a secvenței. Se știe că atomul de carbon stă mai mult în această poziție decît în altele, deoarece prin ea se realizează conformația *trans* a secvenței considerate, căreia îi corespunde o energie potențială de interacțiune minimă și de maximă stabilitate conformațională.

Revenind la unul din parametrii menționați ca importanți în estimarea probabilității $W(\varphi)$ se constată că

$$\frac{OD}{OB} = \gamma \tag{75}$$

reprezintă prin mărimea OD o măsură a abaterii de la starea complet dezordonată a macrolanțului subordonat funcției potențiale $U(\varphi)$.

Din figura 30 se deduce simplu că

$$\frac{OD}{OB} = \cos\varphi. \tag{76}$$

Ținînd seama de unele precizări anterioare se poate scrie:

$$\frac{\langle OD\rangle}{OB} = \langle\cos\varphi\rangle = \gamma. \tag{77}$$

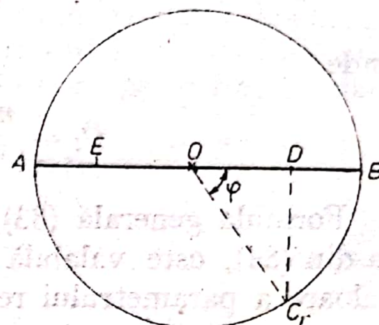


Fig. 30. Definirea parametrului γ prin elementele bazei conului de valență.

Mărimea γ se calculează cunoscînd legătura dintre $U(\varphi)$ (care se identifică în circumstanțele relatate cu așa-numita *energie de activare* E_a) și unghiul φ:

$$E_a = E_a(\varphi). \tag{78}$$

Cunoscînd forma funcției $E_a(\varphi)$ și rezolvînd integrala

$$\int_{-\pi}^{+\pi} W(\varphi)\cos\varphi\, d\varphi = \langle\cos\varphi\rangle = \gamma, \tag{79}$$

se ajunge la o expresie adecvată cazului examinat, pentru $\langle r^2\rangle$.

3.3.2. Lanțul cu împiedicare simetrică a rotamerilor

Bresler și Frenkel [31], imaginînd modelul de lanț cu rotameri asimilabili unor oscilatori de torsiune, au considerat că din cauza unor restricții puternice, aceștia oscilează cu amplitudine mică în jurul minimului de energie potențială. În aceste condiții, restricțiile antagoniste ale oscilațiilor de torsiune intervin cu o probabilitate de simetrizare a pozițiilor extreme mai mare decît în cazul unor amplitudini mari de oscilație. Calculul distanței pătratice medii dintre extremitățile lanțului $\langle r^2\rangle$ se face, pentru un asemenea model, pornind de la relația de recurență:

$$\langle\vec{l}_i\cdot\vec{l}_{i+k}\rangle = \langle\vec{l}_i\cdot\vec{l}_{i+k-1}\rangle(1-\gamma)\cos\theta + \langle\vec{l}_i\cdot\vec{l}_{i+k-2}\rangle\gamma, \tag{80}$$

care conduce la relația intermediară:

$$\langle\vec{l}_i\cdot\vec{l}_{i+k}\rangle = l^2\frac{\cos\theta - q_2}{q_1 - q_2}q_1^k - l^2\frac{\cos\theta - q_1}{q_1 - q_2}q_2^k. \tag{81}$$

Mărimile q_1 și q_2 sînt rădăcinile ecuației de gradul doi:

$$q^2 - [(1-\gamma)\cos\theta]q - \gamma = 0. \tag{82}$$

Efectuarea sumei $\langle r^2 \rangle = \sum_{i,j} \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$ duce la o relație de forma:

$$\langle r^2 \rangle = l^2 \left(\frac{\cos\theta - q_2}{q_1 - q_2} Q_1 - \frac{\cos\theta - q_1}{q_1 - q_2} Q_2 \right), \tag{83}$$

unde

$$Q_i = \frac{n(1 - q_i^2) - 2q_i + 2q_i^{n+1}}{(1 - q_i)^2} \qquad (i = 1,2) \tag{84}$$

Formula generală (83), transcrisă prin înlocuirea mărimii Q_i cu expresia sa din (84), este valabilă pentru orice număr de entități n și pentru orice valoare a parametrului restrictiv γ.

Iată cîteva cazuri particulare pentru n și γ.

a) $n > 50$, γ oarecare:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \left(\frac{\cos\theta - q_2}{q_1 - q_2} \times \frac{1 + q_1}{1 - q_1} - \frac{\cos\theta - q_1}{q_1 - q_2} \times \frac{1 + q_2}{1 - q_2} \right); \tag{85}$$

b) n foarte mare, $\gamma < 0{,}8$:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{1 + \gamma}{1 - \gamma}; \tag{86}$$

c) n foarte mare, γ foarte aproape de 1:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{2} \left[1 - \frac{n(1 - \gamma)(1 - \cos\theta)}{6} \right]; \tag{87}$$

d) n foarte mare, $\gamma = 1$: $\langle r^2 \rangle = nl^2 \dfrac{1 + \cos\theta}{2}$;

$$n \text{ par: } \langle r^2 \rangle = nl^2 \cos^2 \frac{\theta}{2}; \tag{88}$$

$$n \text{ impar: } \langle r^2 \rangle = nl^2 \cos^2 \frac{\theta}{2} + l^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}. \tag{89}$$

Formula (86), cunoscută sub numele de *formula lui Taylor*, exprimă prin intermediul parametrului γ dependența de temperatură a distanței pătratice medii $\langle r^2 \rangle$, caracteristică lanțului cu rotameri frînați. Cum $\gamma = \langle \cos\varphi \rangle$ depinde de temperatură, se deduce imediat că distanța dintre capetele lanțului cu rotameri frînați este afectată și ea de această dependență. La temperaturi destul de mari, $\gamma \to 0$ și astfel, formula lui Taylor se restrînge la semnificațiile modelului și relației stabilite pentru acesta de Eyring. Probabilitatea $W(\varphi)$ tinde să își mențină ponderea cînd $T \to \infty$, deoarece pentru $\gamma = 0$, toate pozițiile legăturii-rotamer pe conul de valență devin echiprobabile.

Probabilitatea $W(\varphi) \to 0$, cu excepția stării corespunzătoare poziției de minimă energie potențială (cînd $W \to \infty$), dacă $T \to 0$. În aceste condiții, rotamerul se află în cea mai convenabilă poziție, pe care o păstrează atît

timp cît mişcarea termică nu îl perturbă. Bariera de potenţial $U_0 = U_{max} - U_{min}$ este, la temperaturi suficient de joase, mult mai mare decît kT, astfel încît rotamerizarea este practic nulă şi lanţul este rigid. Legătura $C_{i-1}-C_i$ în poziţia de energie minimă execută numai o mişcare de oscilaţie, rotamerul devenind oscilator de torsiune. Datorită acestor mici oscilaţii ale entităţilor, lanţul mai prezintă o oarecare flexibilitate. Cînd $T \to 0$, pot avea loc tranziţii de ordinul doi şi pentru a indica starea singulară a entităţilor lanţului se substituie probabilităţii $W(\varphi)$ aşa-numita *funcţie delta*, $\delta(\varphi)$, anulîndu-se peste tot, în afară de $\varphi = 0$.

Ţinînd seama de condiţia de normare a acestei funcţii,

$$\int \delta(\varphi)\, d\varphi = 1 \tag{90}$$

şi de caracteristica ei, se obţine:

$$\langle \cos \varphi \rangle = \int_{-\pi}^{+\pi} \delta(\varphi) \cos \varphi\, d\varphi = 1. \tag{91}$$

Formula lui Taylor conduce, după relaţia (91), la $\langle r^2 \rangle = \infty$, avînd doar semnificaţia decurgînd din cazul limită descris de $\delta(\varphi)$.

De fapt, $\langle r^2 \rangle \to \infty$ cînd $\gamma \to 1$, adică atunci cînd $1 - \gamma \ll 1$.

În asemenea circumstanţe, se ajunge de la formula lui Taylor la o relaţie stabilită de Bresler şi Frenkel:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{2}{1 - \gamma}, \tag{92}$$

adecvată evaluării dimensiunilor lanţurilor macromoleculare semirigide. Flory [17] şi mulţi alţi cercetători prodigioşi pentru dezvoltarea statisticii conformaţionale, ca bază teoretică a fizicii polimerilor, consideră că unghiurile θ şi φ sînt de ajuns pentru o elucidare deplină a procesului rotamerizării lanţului real. Dealtfel, între γ, ca medie a cosinusului unghiului de rotaţie internă şi energia de frînare a rotaţiei interne a rotamerilor independenţi există o relaţie de definiţie:

$$\gamma = \langle \cos \varphi \rangle = \int_0^{2\pi} \exp[-U(\varphi)/kT] \cos \varphi\, d\varphi \Big/ \int_0^{2\pi} \exp[-U/kT]\, d\varphi. \tag{93}$$

Oricum, formulele de bază ale statisticii conformaţionale, ca şi modelele ataşate lor nu pot satisface integral mulţimea condiţiilor de stare şi de comportare ale fiecărui tip de conformaţie macromoleculară. Este edificatoare, în acest sens, reprezentarea diagramatică a domeniilor de aplicaţie ale formulelor (86), (87), (88), făcută de Volkenstein; în figura 31, departajarea acestor domenii poate fi creditată cu o precizie de 5%. Se observă că în dependenţa $n(\gamma)$, formula (86) are aria de aplicabilitate cea mai mare (*b*). Aria *f* este subordonată unei relaţii de tip Eyring. Domeniile *c* şi *d* ilustrează cazuri relativ restrînse.

Formula lui Taylor comportă unele corecții în cazul macromoleculei cvasi-izolate dintr-o soluție polimeră extrem de diluată, în care se manifestă influent interacțiunile cu micromoleculele solventului. Astfel, dacă în absența acestei influențe, macromolecula neperturbată are caracteristic parametrul $\langle r^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}$, în solvent ea poate fi considerată un ghem îmbibat de micromoleculele acestuia, încît în stare gonflată să aibă un volum de ordinul α^3, dacă α reprezintă *parametrul gonflării*. Știind că $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ reprezintă macrolanțul semirigid, descris în perimetrul statisticii conformaționale ilustrate concludent de formulele adecvate modelelor Bresler—Frenkel, se definește *parametrul gonflării*

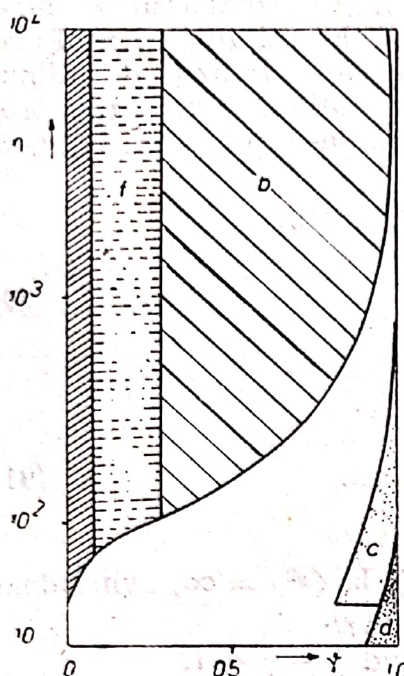


Fig. 31. Domeniile de aplicabilitate ale unor dependențe parametrice $n(\gamma)$.

$$\alpha = \frac{\langle r^2 \rangle^{1/2}}{\langle r^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}}, \tag{94}$$

ndicîndu-se prin Θ starea neperturbată a lanțului; indicele Θ este atașat așa-numitei *dimensiuni teta* a lanțului neperturbat, care deține această stare într-o soluție diluată la *temperatura* Θ, cînd interacțiunile polimer-polimer și polimer-solvent se compensează reciproc.

Soluția cvasiideală, caracterizată de o asemenea particularitate, este, prin urmare, condiționată de *temperatura lui Flory* și de parametrul $\alpha = 1$. Flory a notat cu Θ această temperatură remarcabilă în teoria soluțiilor de polimeri, preluînd în semn de omagiu notația din teoria căldurilor specifice, a fostului său profesor P. Debye.

Dimensiunea Θ a unui lanț real poate varia pentru unul și același polimer în funcție de natura solventului, după cum și temperatura Θ este relativ ridicată pentru unele sisteme polimer-solvent a căror teorie statistică relevă și alte particularități de stare și de tranziție; odată cu modificarea dimensiunii, variază și volumul strict necesar evoluției ghemului statistic, conceput ca *sferă de coordinație* sau ca o microcelulă osmotică cu membrană semipermeabilă din legături de valență. O asemenea concepție permite ilustrarea izolării macromoleculei-ghem în soluția suficient de diluată și restrîngerea ei la dimensiunile celulei, care facilitează îmbibarea sau gonflarea și astfel tranziția ghem-globulă.

Macromolecula izolată este descrisă, în aceste condiții de gonflare, printr-o *ecuație de stare*, consacrată sub forma [32]:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2\, C_a\, \Psi_s \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right) M^{1/2} \tag{95}$$

unde Ψ_s este așa-numitul *parametru entropic*, care caracterizează tendința conglomerării preferențiale a verigilor de lanț, sau a amestecării lor cu micromoleculele solventului; C_a reprezintă un coeficient numeric, dimensional corelat cu masa moleculară M a polimerului considerat și cu natura solventului Θ, T fiind temperatura.

Rigiditatea macrolanțului real este indicat să se estimeze însă printr-un parametru definit cu precădere de dimensiuni proprii lanțului neperturbat, adică

$$\mathfrak{R} = \frac{\langle r^2 \rangle_\theta^{1/2}}{\langle r^2 \rangle_0^{1/2}} \qquad (96)$$

unde numitorul privește dimensiunea adecvată rotamerizării absolut libere, cînd $\gamma = 0$. Criteriul rigidității conformaționale, enunțat prin dimensiunile statistice neperturbate, este relativ și perfectibil. Totuși, molecula polimeră reală, ca entitate fundamentală pentru un mediu continuu cu pronunțat caracter de solid rigid, tinde spre o conformație favorabilă „înghețării" structurii, cînd $\mathfrak{R} < 1$.

În estimarea realistă a flexibilității macrolanțului real cu rotameri împiedicați simetric, în raport cu forma lor *trans*, se ține seama, în primul rînd, de corelarea orientării spațiale echilibrate a entităților repetabile în termenii interacțiunilor lor atît apropiate cît și îndepărtate. De fapt, un lanț este cu atît mai rigid, cu cît este mai întinsă corelarea orientării spațiale a rotamerilor de-a lungul său.

3.3.3. Rotameri disimetrici

Lanțurile cu grupe asimetrice de tip $(-CH_2-CHR-)_n$, sau $(-CHR-CHR-)_n$, în comparație cu lanțurile prezentînd o împiedicare simetrică a rotației interne, ca polietilena, cu motiv simetric $(-CH_2-CH_2-)$, nu se înscriu integral în teoria rotamerizării din diverse cauze. Asimetria substituenților și celelalte particularități ale tacticității sau atacticității lanțurilor cu stereoizomerie propice rotamerizării disimetrice comportă algoritme de calcul, destinate estimării parametrului $\langle r^2 \rangle$, complicate și de valoarea diferită de zero a celui de-al doilea parametru specific rotamerizării frînate.

În principiu, relațiile de bază ale statisticii conformaționale pentru lanțurile din rotameri simetric frînați devin aplicabile lanțurilor asimetrice dacă în reformularea lor corespunzătoare disimetriei rotamerilor se ține seama de necesitatea introducerii în calcule a mărimii $\langle \sin \varphi \rangle = \varepsilon$.

Studiile și calculele efectuate de L i f s o n, V o l k e n s t e i n, P t i ț î n, N a g a i, B e n o î t și mulți alții, preocupați de ameliorarea relatării calitative și cantitative referitoare la diversele tipuri structural-conformaționale specifice sistemelor macromoleculare, privesc direct sau indirect și efectele asimetriei lanțurilor.

Pentru o structură izotactică cu moleculă de bază $(-CH_2-CHR-)$, în care radicalul poate fi Cl, CH_3, C_6H_5 etc., caracterizînd respectiv, policlorura de vinil (PCV), polipropilena (PP) sau polistirenul (PS), devine semnificativă, după calcule prodigioase, formula :

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1 - \gamma^2 - \varepsilon^2}{(1 - \gamma)^2 + \varepsilon^2}, \qquad (97)$$

Asimetria substructurii de lanț și disimetria rotamerilor din secvențele sindiotactice sînt redate relativ restrîns în formula prin care se exprimă,

distanța pătratică medie a lanțurilor de tip $(-CH_2-CHR-)$:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{1 - (\gamma^2 + \varepsilon^2)^2}{(1 - \gamma)^2 + (\gamma - \gamma^2 - \varepsilon^2)^2}. \qquad (98)$$

În exprimarea mărimii $\langle r^2 \rangle$, în aceleași circumstanțe, pentru macrolanțul atactic, succesiunea aleatorie a motivelor cere includerea probabilității w pentru ca distribuția sterică a doi radicali vecini R să nu fie identică; avînd în vedere că $w = 0$ în succesiunea izotactică și $w = 1$ în distribuția sindiotactică a motivelor de lanț, se exprimă, în general prin relația:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{(1 - \gamma^2 - \varepsilon^2)\ [1 - (1 - 2w)\ (\gamma^2 + \varepsilon^2)]}{(1 - \gamma)^2 - (1 - 2w)\ (\gamma - \gamma^2 - \varepsilon^2)^2}. \qquad (99)$$

Distribuția întîmplătoare a radicalilor din motivele lanțului se traduce prin $w = 1/2$ și astfel, relația (99) se restrînge la forma:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{1 - \gamma^2 - \varepsilon^2}{(1 - \gamma)^2}. \qquad (100)$$

Este interesant de menționat, în cadrul acestei abordări statistice a diferitelor cazuri și moduri de exprimare a mărimii $\langle r^2 \rangle$, că pentru toate macromoleculele caracterizate de aceleași valori ale parametrilor esențiali n, l și θ, expresia comună

$$nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} = \text{const.} \qquad (101)$$

În consecință, sistemele macromoleculare care pot fi caracterizate de o asemenea constantă în funcție de clasa polimerilor cărora le aparțin, dar care diferă prin modul rotamerizării, adică prin diferitele valori ale parametrilor γ și ε, se subordonează, de exemplu, unei relații de forma:

$$\langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_{n,l,\theta} \frac{1 - \gamma^2 - \varepsilon^2}{(1 - \gamma)^2}, \qquad (102)$$

valabilă cînd constanta semnalată se notează semnificativ cu $\langle r^2 \rangle_{n,l,\theta}$, iar substituenții R din unitățile repetabile au o distribuție spațială cu totul întîmplătoare.

Se poate conchide așadar că mărimea

$$\langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle_{n,l,\theta} = f(\gamma, \varepsilon) \qquad (103)$$

constituie o măsură a efectelor rotamerizării asupra distanței dintre capetele lanțurilor atactice de valori n, l și θ date.

Formulele (97), (98) și (99) conțin implicit și adecvat factorul rotamerizării $f(\gamma, \varepsilon)$.

Dacă se separă, pe de altă parte, influența factorilor unghiulari θ, γ și ε, se poate exprima această influență asupra distanței pătratice medii

$\langle r^2 \rangle$ printr-o constantă $C_{\theta,\gamma,\varepsilon}$, care arată de cîte ori se cuprinde parametrul aferent lanțului cu articulații libere, dat prin n și l, în mărimea omologului său condiționată de restricțiile θ, γ și ε. Astfel, relația stabilită în termenii anteriori,

$$\langle r^2 \rangle = C_{\theta,\gamma,\varepsilon} n l^2, \qquad (104)$$

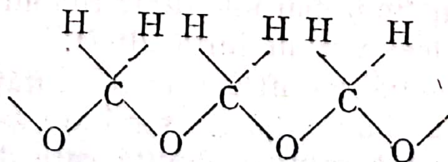
aplicată polistirenului izotactic, conduce la concluzia că valoarea mărimii $\langle r^2 \rangle$ atașată macrolanțului cu rotamerizare restrictivă este de 1,32 ori mai mare decît cea corespunzătoare aceluiași lanț, dar cu articulații libere; în acest exemplu, $C_{\theta,\gamma,\varepsilon} = 1{,}32$.

3.3.4. Implicații și consecințe ale izomeriei rotaționale

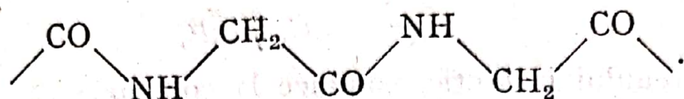
Descrierea riguroasă a stării și conformației unei macromolecule cu n legături de lungime l_i și unghiuri de valență θ_i comportă cunoașterea particularităților esențiale ale setului de unghiuri de rotație internă $\{\varphi_i\}$. Într-un lanț oarecare, unghiurile φ_i pot fi mai mari sau mai mici, în funcție de împiedicările sterice proprii fiecărei legături. De exemplu, prima și ultima legătură a lanțului au o anumită autonomie față de legăturile l_2, $l_3, \ldots,$ l_{n-2} l_{n-1} care participă diversificat la procesul de rotamerizare frînată, după cum sînt învecinate steric cu atomi și substituenți din alte entități, capabili în microconjunctura locală de influențe specifice. Așadar, fluctuațiilor lungimii legăturilor și unghiurilor de valență în condițiile mișcării termice, li se adaugă și fluctuațiile unghiurilor de rotație internă, consecință a interinfluențelor locale menționate. Se estimează că la temperatură ordinară, amplitudinea oscilațiilor termice ale legăturilor este de circa 3% din lungimea lor, adică aproximativ $\pm$ 0,05 Å [17]. În același timp, fluctuațiile medii ale unghiurilor de valență sînt cuprinse între $\pm 3°$ și $\pm 5°$. Considerentele de simetrie a oscilațiilor și a valorilor egale, dar de semn contrar, justifică admiterea unei conformații descrise de parametri stereo-cinetici medii.

Unghiul φ_i poate fi definit de unghiul diedru dintre planurile legăturilor l_{i-1}, l_i și l_i, l_{i+1}. Semnul său este pozitiv cînd rotația este dreaptă, adică atunci cînd distanța dintre două grupe crește. Conformația *trans* a moleculei simple sau a secvenței adecvate descrierii elocvente a rotației interne poate fi indicată prin $\varphi_i = 0$, cînd legăturile l_{i-1} și l_{i+1} sînt paralele, iar vectorii atașați lor sînt de același sens, cu condiția $\theta_{i-1} = \theta_i$. Dacă $\varphi_i = 0$ pentru conformația *cis*, atunci cei doi vectori atașați legăturilor considerate au direcții și sensuri care nu favorizează o extremitate a lanțului în raport cu alta.

Conformația de lanț și mărimea $\langle r^2 \rangle$ corespunzătoare ei pot fi afectate și de prezența în lanț a două tipuri sau specii de molecule de bază. Prezența entităților de lanț de natură diferită se traduce adesea prin lungimi ale legăturilor și valori ale unghiurilor de valență diferite și ele, ca atare; în unele lanțuri, lungimea legăturilor eterogene poate fi aceeași, diferind însă unghiurile de valență. Forma *trans* a polietilenei se caracterizează prin identitatea lungimii legăturilor, ca și prin egalitatea unghiurilor de valență, pe cînd polioxietilena



are numai legături de lungime identică, unghiurile ∢ OCO și ∢ COC fiind neegale. În macrolanțul de poliglicină se disting trei tipuri de legături diferite ca lungime, cu unghiuri de valență, de asemenea diferite:



Medierea acestor parametri și descrierea configurației de lanț fără a ține seama de asimetria atomului de carbon în grupa —CHR—, unde substituentul R poate fi Cl, CH_3, C_2H_5, $COOCH_3$ sau C_6H_5, pentru polimerii vinilici, de exemplu, comportă aproximații adecvate mulțimilor $\{\vec{l}_i\}$ sau $\{\theta_i\}$. Procesul rotamerizării și consecințele lui la nivelul conformațiilor de lanț fac descrierea acestora mai complexă, prin prisma unei aproximații de apropiere a valorilor unghiurilor φ_i de valoarea medie rezultată prin considerarea parametrilor γ și ε.

Parametrii $\langle r^2 \rangle$ și $\langle s^2 \rangle$ sînt, de fapt, sub influența efectelor distincte ale interacțiunilor de ordine apropiată ale entităților separate în lanț doar de cîteva legături, precum și a interacțiunilor de ordine îndepărtată ale entităților despărțite în lanț de un număr relativ mare de legături intermediare. Consecințele interacțiunilor la distanță mare sînt așa-numitele *efecte de volum exclus*.

Caracterele concrete ale structurii unui lanț lung de molecule, asociate interacțiunilor determinante pentru conformația cea mai probabilă, converg prin mecanisme de izomerie de rotație spre o anumită spiralizare a lanțului. Așa, de exemplu, macrolanțul izotactic cu conformație *trans* în zigzag, de polipropilenă, tinde în condiții favorabile de izomerie rotațională, spre o conformație elicoidală mai avantajoasă din punct de vedere energetic. Evoluțiile conformaționale condiționate de procesele elementare de rotație internă a moleculelor de bază dintr-un lanț pot fi intuite și urmărite indirect prin implicarea unor criterii auxiliare favorabile estimării probabilității de microstare a acestor molecule. Dacă se ține seama că actul elementar al rotației interne, sau saltul efectuat de un rotamer în procesul rotamerizării unui lanț flexibil, la temperatura de 20°C este afectat de o durată de ordinul 10^{-10} s, atunci se deduce cu ce „timp de expunere" se poate fotografia o conformație pseudostabilă în termenii unor asemenea frecvențe ale salturilor rotamerilor lanțului examinat.

Determinarea conformației macromoleculei la un moment dat cere cunoașterea prealabilă a modului specific de a interacționa sau de a reacționa față de diferitele acțiuni externe ale substituenților, ale unităților repetabile, segmentelor de lanț, sau altor formațiuni structurale remarcabile. Modificarea temperaturii sistemului macromolecular, sau influența unui cîmp electric resimțită de eventualii dipoli ai entităților structurale comportă corelarea proceselor de izomerie rotațională cu procesele elementare de răspuns și de relaxare, inerente cineticii entităților cu particularități de inerție și stereochimie proprie. Rotația unei grupe atomice în jurul unei legături presupune, de regulă, un timp mai mic decît timpul necesar efectuării unei asemenea rotații de o legătură în jurul alteia.

Răspunsul, adică reacția specifică a unei entități structurale în raport cu efectul local al unei acțiuni externe exercitate asupra sistemului macromolecular, se caracterizează printr-o durată care depinde de natura și de

dimensiunile acestei entități. Revenirea entității în starea anterioară acțiunii care a pus-o în mișcarea specifică, limitată de microconjunctura acesteia, se face de asemenea într-un timp susceptibil de delimitare, în condițiile examinării riguroase a atît de importantelor procese de relaxare. Entitatea structurală denumită *conformer*, sau *rotamer*, după circumstanțele examinării ei în ansamblul evoluției conformaționale a macromoleculei reale, devine în studiul proceselor de relaxare un *relaxomer*. Se știe că timpul necesar revenirii la starea deținută de relaxomer înaintea acțiunii instantanee constituie în teoria proceselor de acest gen așa-numita *perioadă de relaxare*.

În acești termeni, se atașează macromoleculei o perioadă de relaxare, avînd în vedere funcția de distribuție a relaxomerilor după durata existenței lor în conformația dată ; această funcție, $\mathscr{P}_r(t_i)$, spectru al relaxărilor, satisface condiția de normare :

$$\int_0^\infty \mathscr{P}_r(t_i)\, dt = 1. \tag{105}$$

Comportarea rigidă sau flexibilă a unui macrolanț real depinde așadar și de modul relaxării entităților acestuia, care pot fi de aceeași natură sau pot varia prin reacții specifice într-un larg spectru relaxatoriu. O verigă, sau un segment de lanț, mai mic sau mai mare, intervine în relaxarea macromoleculei ca un relaxomer specific identificabil, mai ales, cu un element cinetic decît cu un segment statistic. Mărimea segmentului cinetic depinde de viteza acțiunii perturbatoare. Schimbarea temperaturii afectează spectrul relaxomerilor, timpul de viață al acestora. Timpul de viață al relaxomerilor individuali se exprimă după o relație de tip boltzmannian :

$$t_i = B_i \exp(E_{ai}/kT) \tag{106}$$

în care intervine energia de activare a procesului de relaxare E_{ai} și mărimile B_i prin care se ține seama de conjunctura locală a relaxării ; în funcție de ambianța relaxomerului i se ia în considerație sensibilitatea sa, ilustrată de un anumit prag al energiei de activare.

Se poate obține o cantitate de informații privind starea unui polimer, fie examinînd la o temperatură dată T corelarea unui set de perioade de relaxare caracteristice acestei stări, fie variind temperatura și menținînd constantă frecvența caracteristică proceselor periodice determinante pentru comportarea polimerului. Acțiunile periodice externe, de diferite frecvențe, produc efecte la nivelul diverșilor relaxomeri din macrolanț, care pot fi interpretate și redate ca informații elocvente privind particularitățile ordinii apropiate sau evoluția de ansamblu a conformației macromoleculare. Recurgîndu-se la similitudini posibile, aprofundarea cunoașterii stării și mecanismelor intime conformaționale este stimulată și de modelarea unor efecte cuantice elastice și neelastice, pe baza efectelor mecanice elastice și de microdeformare ireversibilă cauzate de acțiuni externe rapide, respectiv lente. În acest sens, spectrometria relaxatorie capătă valențe investigative comparabile prin eficiența lor cu aceea a metodelor moderne de R.M.N., R.E.S., spectrofotometrie în infraroșu etc. În fizica elastomerilor, sondajele în domeniul frecvențelor joase devin revelatorii în privința mobilității unor elemente structurale și a timpului lor de viață. În spectrul de relaxare, caracterul fluctuant al mișcărilor efectuate de anumite entități structurale

poate fi ilustrat de două linii sau benzi de rezonanţă, în concordanţă cu energia de activare absorbită.

Sondajul cu unde de radiofrecvenţă poate da indicaţii referitoare la ambianţa cristalină, mezomorfă sau amorfă, a unei grupe mici de atomi de hidrogen, de electroni etc.

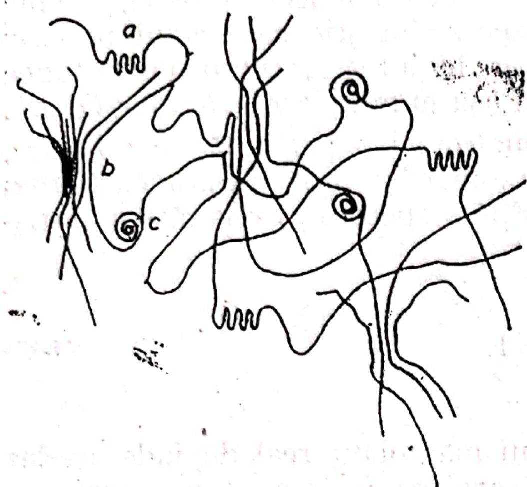


Fig. 32. Microblocuri de tip pliat (*a*), micelar (*b*) şi globular (*c*) într-o reţea elastomeră.

Introducerea în polimeri a unor sonde electrono-paramagnetice sau a unor pozitroni de sondaj se soldează adesea cu informaţii privind densitatea locală şi gradul cristalizării.

Caracteristicile cinetico-moleculare ale organizării entităţilor structurale prin prisma mecanismelor de relaxare sînt deosebit de semnificative pentru structurile polimerilor lineari de tipul elastomerilor prezentînd o reţea de microblocuri diferenţiate ca ordine interioară (fig. 32). Se disting în nodurile unei asemenea reţele trei tipuri de microblocuri cu un timp de viaţă relativ mare; porţiunile de lanţ din interiorul acestor microagregate, decelabile röntgenografic sau electronografic, prezintă ordonări de tip pliat, micelar şi globular, în timp ce segmentele de lanţ din afara microblocurilor au o independenţă perturbată doar de mişcarea termică.

Se poate trage concluzia că entităţile structurale din microblocuri sau din afara acestora intervin diferenţiat, ca rotameri frînaţi sau ca relaxomeri, în determinarea conformaţiei lanţului.

3.4. Matricea corelării legăturilor reale

Corelarea legăturilor lanţului real, extinsă la interacţiuni exprimabile prin produse scalare de tip $\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$, cu $|j - i|$ corespunzător rotamerizării şi relaxării caracteristice unor secvenţe care pot include prin întinderea lor în lanţ atît efectele ordinii în apropiere cît şi pe cele decurgînd din învecinarea unor microagregate cu ordine internă proprie, cere o abordare geometrică selectiv diversificată la nivelul fiecărei legături cu rol specific în determinarea mecanismului conformaţional.

Extensia adecvată aprofundării mecanismului de corelare a legăturilor reale, condiţionat de unghiurile de valenţă şi de rotaţie internă frînată, ca şi de acţiunile deformante exterioare secvenţei sau lanţului considerat, devine posibilă şi concludentă prin raportarea evoluţiei legăturilor la sisteme de coordonate corespunzător alese.

Relatarea cantitativă aptă să confere atît generalitate, cît și rigurozitate interpretării mecanismului complex de înlănțuire a legăturilor unui lanț real se bazează pe cadrul oferit de sistemele de coordonate carteziene atașate convenabil legăturilor secvenței ilustrative.

În schema geometrică (fig. 33) destinată înlesnirii calculelor presupuse de ca și de mecanismul examinat astfel, sînt considerate cîteva legături și indicate mărimile care determină succesiunea și evoluția lor în lanț. Se precizează că

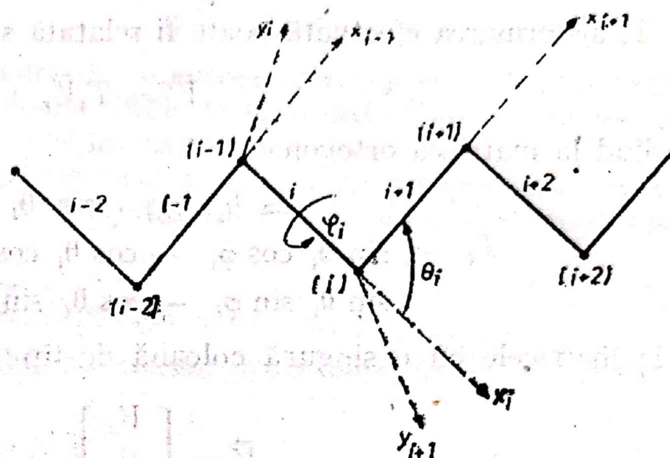


Fig. 33. Corelarea legăturilor efective.

axa x_i a sistemului afectat legăturii l_i constituie chiar suportul acesteia; axa y_i se află în planul legăturilor $i-1$ și i, avînd sensul pozitiv ales astfel încît proiecția ei pe x_{i-1} să fie pozitivă. Sensul axei z_i respectă caracterul impus sistemului drept (direct) de axe carteziene. Norme analoage de orientare a axelor ortogonale sînt respectate și pentru celelalte legături din secvența dată.

Corelarea legăturilor consecutive presupune trecerea, de exemplu, de la sistemul de calcul aferent vectorului $\vec{V}$ la sistemul atașat vectorului $\vec{V}'$, imediat următor în secvența de vectori concordantă scopului propus. Pentru aceasta, se admite că vectorul-unitate al vectorului orientat după axa x_{i+1} are componentele

$$\begin{bmatrix} \cos\theta_i \\ \sin\theta_i \cos\varphi_i \\ \sin\theta_i \sin\varphi_i \end{bmatrix} \tag{107}$$

în sistemul i de coordonate carteziene x_i, y_i, z_i.

În mod analog se scriu componentele de indice i ale versorului de orientare y_{i+1}:

$$\begin{bmatrix} \sin\theta_i \\ -\cos\theta_i \cos\varphi_i \\ -\cos\theta_i \sin\varphi_i \end{bmatrix}, \tag{108}$$

ca și cele corespunzătoare orientării după axa z_{i+1}

$$\begin{bmatrix} 0 \\ \sin\varphi_i \\ -\cos\varphi_i \end{bmatrix}. \tag{109}$$

În general, se știe că un vector $\vec{V}$, de componente V_x, V_y, V_z în sistemul $i+1$, are în sistemul i de coordonate componentele:

$$\begin{cases} V'_x = V_x \cos\theta_i + V_y \sin\theta_i, \\ V'_y = V_x \sin\theta_i \cos\varphi_i - V_y \cos\theta_i \cos\varphi_i + V_z \sin\varphi_i, \\ V'_z = V_x \sin\theta_i \sin\varphi_i - V_y \cos\theta_i \sin\varphi_i - V_z \cos\varphi_i. \end{cases} \quad (110)$$

Transformarea efectuată poate fi relatată succint sub forma

$$\vec{V}' = T_i \vec{V}, \quad (111)$$

apelînd la matricea ortogonală

$$T_i = \begin{bmatrix} \cos\theta_i & \sin\theta_i & 0 \\ \sin\theta_i \cos\varphi_i & -\cos\theta_i \cos\varphi_i & \sin\varphi_i \\ \sin\theta_i \sin\varphi_i & -\cos\theta_i \sin\varphi_i & -\cos\varphi_i \end{bmatrix} \quad (112)$$

și la matricele cu o singură coloană de tip

$$\vec{V} = \begin{bmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{bmatrix}. \quad (113)$$

Matricea T_i ilustrează transformarea realizată prin trecerea de la componentele vectorului exprimate în sistemul $i+1$ de coordonate carteziene la componentele aceluiași vector în sistemul i.

Forma matricei transformării este determinată de alegerea sistemului de coordonate pentru corelarea nemijlocită a legăturilor i și $i+1$.

3.4.1. Generalizarea corelării matriceale

În cazul $j > i+1$, produsul scalar $\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$ se efectuează în baza unor transformări care se exprimă prin

$$T_i \cdots T_{j-2}\, T_{j-1}\, T_j,$$

ca urmare a trecerii vectorului $\vec{l}_j$ de la sistemul de calcul al uneia din legăturile intermediare la sistemul de calcul al legăturii precedente ș.a.m.d. pînă la i.

Vectorul $\vec{l}_j$ are în sistemul de coordonate propriu forma vectorului-coloană:

$$\vec{l}_j = \begin{bmatrix} l_j \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = l_j \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (114)$$

unde l_j este valoarea absolută a vectorului considerat, adică lungimea legăturii căreia i-a fost atașat.

Dacă $\vec{l}_i$ se exprimă în sistemul său de coordonate în mod analog, iar $\vec{l}_i^T$ reprezintă transpusa vectorului $\vec{l}_i$, adică vectorul-linie $\vec{l}_i$, atunci produsul scalar $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$ poate fi și el transpus în forma $\vec{l}_i^T \cdot \vec{l}_j$, în care $\vec{l}_j$ este exprimat în acelaș

sistem de coordonate ca și $\vec{l_i}$. Eyring [22] și Oka [33] au demonstrat relația

$$\vec{l_i} \cdot \vec{l_j} = \vec{l_i}^T \, (T_i \ldots T_{j-1})\vec{l_j}, \tag{115}$$

transcrisă și sub forma

$$\vec{l_i} \cdot \vec{l_j} = l_i \, l_j \, [100] \, (T_i \ldots T_{j-1}) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = l_i \, l_j \, (T_i \ldots T_{j-1})_{11}, \tag{116}$$

spre a evita confuziile care decurg din folosirea aceluiași simbol, atît pentru vector, cît și pentru vectorul-coloană. Indicele 11 atașat ultimei paranteze din relația (116) indică elementul 1,1 al înmulțirii matriceale.

Media proiecției legăturii i pe vectorul unitate, afectat suportului legăturii j, se exprimă prin elementul 1,1 al produsului matriceal, mediat după toate conformațiile:

$$\langle \vec{l_i} \cdot \vec{l_j} \rangle = l_i l_j \langle T_i \ldots T_{j-1} \rangle_{11}. \tag{117}$$

Valoarea medie a produsului matricelor ortogonale din (117) poate fi redată sub forma:

$$\langle T_i \ldots T_{j-1} \rangle = \frac{\int \ldots \int (T_i \ldots T_{j-1}) \exp\,[-E\{\vec{l}\}/RT]\mathrm{d}\{\vec{l}\}}{\int \ldots \int \exp\,[-E\{\vec{l}\}/RT]\,\mathrm{d}\{\vec{l}\}}. \tag{118}$$

În expresia acestui produs matriceal, $E\{\vec{l}\}$ reprezintă energia conformațională $\{\vec{l}\}$, R — constanta universală a gazelor și T — temperatura absolută. Integrarea de la numărător se referă la fiecare din elementele produsului matriceal; integralele se efectuează pe toate unghiurile de rotație.

Vectorii produsului scalar, calculabil după relații de genul celor arătate în diferite circumstanțe, pot fi într-un caz particular momente de dipol $\vec{\mu_i}$ și $\vec{\mu_j}$, solidar încorporate legăturilor i și j prin anumiți substituenți. Relația (115), demonstrată de Ok a, devine în acest caz

$$\langle \vec{\mu_i} \cdot \vec{\mu_j} \rangle = \vec{\mu_i}^T \langle T_i \ldots T_{j-1} \rangle \vec{\mu_j} \tag{119}$$

avînd și ea un caracter general, prin absența unor limite în privința interdependențelor sau autonomiei potențialelor de rotație internă.

Unghiurile de valență $\pi - \theta_i$ pot fi și ele considerate variabile, rămînînd invariabilă doar lungimea legăturilor lanțului analizat în condițiile relației (117).

Se poate conchide că matricea T_i, care transformă vectorul atașat legăturii $i+1$, cu sistem propriu de axe, raportîndu-l la axele sistemului legăturii i, prezintă o generalitate remarcabilă a cadrului real de corelare a legăturilor reale. De regulă, matricea ortogonală poate fi determinată ca o funcție exclusivă de parametrii geometrici θ_i și φ_i, implicați în corelarea legăturii $j+1$ cu legătura i.

Aplicabilitatea matricei T_i capătă noi extensii cînd două sisteme, x, y, z și x', y', z', legate convenabil pot fi rotite unul în raport cu altul în așa fel încît să se substituie sau să devină paralele. Astfel, prin rotirea sistemului x, y, z în jurul axei z cu un unghi u', axa x poate deveni coincidentă sau paralelă cu

axa x'; o a doua rotire a aceluiaşi sistem, dar în jurul axei x, cu un unghi u'' este suficientă, devenind inoperantă sau inutilă practic cea de-a treia rotaţie presupusă în jurul axei z de o transformare Euler. Unghiurile u' şi u'' se consideră în sisteme directe şi astfel, matricea $T_{u',u''}$ care concretizează trecerea vectorului $\vec{V}$ în $\vec{V}'$, în termenii cunoscuţi, se deduce scriind:

$$T_{u,u'} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos u'' & \sin u'' \\ 0 & -\sin u'' & \cos u'' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos u' & \sin u' & 0 \\ -\sin u' & \cos u' & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} \cos u' & \sin u' & 0 \\ -\sin u' \cos u'' & \cos u' \cos u'' & \sin u'' \\ \sin u' \sin u'' & -\cos u' \sin u'' & \cos u'' \end{bmatrix} \tag{120}$$

respectînd ordinea rotaţiilor lui $\vec{V}$ în jurul axei z şi apoi, axei x pentru a avea

$$\vec{V}' = T_{u',u''}\vec{V}. \tag{121}$$

Ataşînd sistemele de coordonate carteziene menţionate celor două legături succesive i şi $i+1$ din lanţul macromolecular şi avînd în vedere regulile de rotaţie şi de transformare rezultate şi din schema de corelare, redată în figura 33, se poate observa că: $u' = \theta_i$ şi $u'' = \pi - \varphi_i$. Într-unul din cazurile singulare remarcabile şi anume, cînd φ_i coincide cu $\pi - u''$ [17], se constată egalitatea celor două matrice

$$T_i = T_{u'u''} (\theta_i, \pi - \varphi_i). \tag{122}$$

Macrolanţurile din entităţi eterogene fiind constituite din două sau mai multe tipuri de legături, sînt mai puţin accesibile metodelor matriceale de calcul aplicate în cazurile anterioare, relativ simple.

3.4.2. Aditivitatea energiilor de conformaţie a legăturilor

Într-un lanţ cu n legături, de lungime l fiecare, contribuţiile energetice ale entităţilor structurale constituente pot fi însumate, în general, admiţîndu-se, într-o primă aproximaţie, bilanţul de forma:

$$E\{\vec{l}\} = \sum_{i=2}^{n-1} E_i(\theta_i, \varphi_i). \tag{123}$$

Se estimează astfel că $n-2$ molecule de bază, exceptate fiind deci cele terminale, intervin în bilanţul energetic al lanţului cu o energie de interacţie proprie fiecăreia $E_i(\theta_i, \varphi_i)$; aşadar, dată fiind independenţa relativă a primei legături, se consideră $E_1 = E_1(\theta_1)$.

Energia conformaţională a lanţului cu unghiuri de valenţă identice între legături devine:

$$E\{\vec{l}\} = \sum_{i=2}^{n-1} E_i(\varphi_i), \tag{124}$$

ştiind că $E_i(\varphi_i)$ reprezintă potenţialul rotaţiei interne proprii legăturii i.

Caracterul restrictiv al rotației sau al orientărilor spațiale posibile este redat, de regulă, prin probabilitatea ca unghiul φ_i să se găsească între φ_i și $\varphi_i + d\varphi_i$:

$$W(\varphi_i)\ d\varphi_i = \frac{1}{z_i} \exp\left[-\frac{E_i(\varphi_i)}{RT}\right] d\varphi_i. \qquad (125)$$

Se menționează că E_i este energia unui mol de substanță la temperatura T, iar z_i reprezintă așa-numita *sumă statistică de rotație* a legăturii i:

$$z_i = \int_0^{2\pi} \exp\left[\frac{-E_i(\varphi_i)}{RT}\right] d\varphi_i. \qquad (126)$$

Într-o asemenea tratare statistică, o legătură poate fi asemuită cu o moleculă prinsă într-un lanț de molecule de gaz condensat, lipsită de unele grade de libertate. Volkenstein și Ptițîn au definit, încă din anul 1955, o *funcție de partiție* sau *integrală statistică*:

$$Z = \frac{1}{8\pi^2} \int \ldots \int \exp\left[-E_i(\vec{l}_i)/kT\right] \prod_i d\vec{l}_i \qquad (127)$$

pentru a descrie caracterul complex al aditivității energiilor de care sînt capabile entitățile structurale în interdependența lor. Produsul $\prod_i$ se referă la toate legăturile lanțului, i fiind $1, 2, \ldots, n$.

Pentru o distanță $r = |\vec{r}|$, integrala conformației lanțului (127) presupune condiția

$$\vec{r} - \frac{1}{2} d\vec{r} \leqslant \sum \vec{l}_i \leqslant \vec{r} + \frac{1}{2} d\vec{r}, \qquad (128)$$

în baza căreia se poate scrie:

$$\int Z_r\, d\vec{r} = \int_r \ldots \int \exp\left[-E(\vec{l}_i)/kT\right] \prod_i d\vec{l}_i. \qquad (129)$$

Integrarea simbolizată prin $\int_r \ldots \int$ ilustrează respectarea condiției (128), iar Z_r reprezintă *integrala conformațională* a lanțului de lungime r constantă.

Reluînd în acest context o abordare anterioară similară se poate exprima probabilitatea $W_0(\vec{r})\, d\vec{r}$ ca o extremitate a lanțului să se afle în elementul de volum dintre $\vec{r}$ și $\vec{r} + d\vec{r}$, cealaltă fiind în originea sistemului de coordonate, adecvat scopului urmărit:

$$W_0(\vec{r})\, d\vec{r} = Z_r\, d\vec{r}/Z. \qquad (130)$$

Prin normarea probabilității, ultima ecuație integrată pe tot domeniul conduce la:

$$Z = \int Z_r\, d\vec{r}. \qquad (131)$$

Dacă una din cele două extremități ale lanțului se află sub acțiunea unei forțe constante $\vec{f}$ și dacă astfel are loc o deplasare $\vec{h}$ a extremității acționate, energia conformațională a lanțului devine fluctuantă cu o cantitate $\pm \vec{f} \cdot \vec{h}/kT$, ca urmare a reacțiunii din lanț, responsabilă de fluctuația menționată.

Reacția fluctuantă cvasielastică a lanțului perturbat se înscrie specific într-o funcție de partiție la forță constantă:

$$Z_f = \frac{1}{8\pi^2} \int \ldots \int \exp \left[-E(\vec{l})/kT + \vec{f} \cdot \vec{h}/kT\right] \prod_i d\vec{l}_i, \tag{132}$$

exprimabilă și cu ajutorul mărimilor Z, Z_r și W_0:

$$Z_f = \int \exp(\vec{f} \cdot \vec{h}/kT)\, Z_r\, d\vec{r} = Z \int \exp(\vec{f} \cdot \vec{h}/kT)\, W_0(\vec{r})\, d\vec{r}. \tag{133}$$

Dezvoltarea calculelor, revelatorii prin semnificațiile momentelor de ordin superior ale parametrilor r și s implicați direct sau indirect în integralele conformaționale, ca și în teoriile particulare privind distribuția și corelarea legăturilor în lanț, evidențiază totodată eficacitatea și operativitatea investigărilor bazate pe matrice și proprietățile acestora în abordarea celor mai complexe probleme ale fizicii elastomerilor. Rezultatele obținute de N a g a i, W a n g, G u t h, K u b o, M i y a k e, S a k a k i b a r a, F l o r y, J e r n i g a n și alții, care și-au legat numele de una sau alta din numeroasele soluții găsite prin muncă și competență științifică, stau mărturie a progresului imens realizat în ultimele decenii de fizica polimerilor.

3.4.3. Potențiale de rotație simetrice și independente

Un caz particular de lanț cu $\theta =$ const. și $E_i = E_i(\varphi_i)$ simetric, adică $E_i(\varphi_i) = E_i(-\varphi_i)$, sau $\varepsilon = \langle \sin \varphi_i \rangle = 0$, prezintă interes prin transcrierea matriceală adecvată

$$\langle T_i \rangle = \begin{bmatrix} \cos \theta_i & \sin \theta_i & 0 \\ \sin \theta_i \langle \cos \varphi_i \rangle & -\cos \theta_i \langle \cos \varphi_i \rangle & 0 \\ 0 & 0 & -\langle \cos \varphi_i \rangle \end{bmatrix}, \tag{134}$$

care conduce la concluzia că raportul caracteristic $\mathcal{C}_\infty$ poate fi exprimat sub forma [33]:

$$\mathcal{C}_\infty = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \, \frac{1 + \gamma}{1 - \gamma}. \tag{135}$$

Dacă se consideră că rotația internă a entităților lanțului are loc fără restricții, așadar dacă $E_i(\varphi_i) =$ const., sau $\gamma = 0$, relația (134) devine:

$$\langle T_i \rangle_0 = \begin{bmatrix} \cos \theta_i & \sin \theta_i & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \tag{136}$$

În acest caz, etichetarea entităților sau legăturilor poate fi lipsită de sens, ca și indicele i; în relația (135), $n \to \infty$.

Rezultatele obținute de Benoît și Doty [34], Taylor [35], H. Kuhn [36], Volkenstein și Ptițîn [37], Porod [38], Sack [39] și alții concretizează corespondența existentă între teoretizarea și calculele aferente diferitelor cazuri particulare ale stării și comportării lanțurilor macromoleculare și diversitatea efectelor reale și a consecințelor imediate ale acestora.

3.4.4. Diverse interdependențe ale legăturilor de lanț și ponderile lor statistice

Independența legăturilor ca rotameri în lanțul real are mai ales un rol teoretic în dezvoltarea și efectuarea calculelor care privesc tratarea statistică a mecanismelor de conformație.

Datele și rezultatele teoretico-experimentale referitoare la interdependențele legăturilor și ponderea lor de intervenție în evoluția reală a macromoleculelor cu conformații de lanț sînt, de obicei, furnizate de analiza spectroscopică, pe baza metodelor de spectrofotometrie în infraroșu, de difuzie combinată [40], de microunde, de difracție electronică [41] etc.

În studiul acestor interdependențe se ține seama de potențialele rotamerilor, de caracterul simetriei acestora, de vecinătatea lor cu legături duble etc. Astfel, în cazul unor molecule de bază care conțin CH_3, potențialele respective prezintă simetrii de ordinul trei și pot fi exprimate, într-o primă aproximație, sub forma:

$$E(\varphi) = \frac{E_0}{2}(1 - \cos 3\varphi). \qquad (137)$$

Înălțimea barierei de potențial E_0, adică diferența dintre valorile maxime și minime ale potențialului, are pentru moleculele din tabelul 3 valorile respective, date în kcal/mol.

Tabelul 3

Molecula	Înălțimea barierei
CH_3-CH_3	2,9
$CH_3-CH=CH_2$	1,98
$CH_3-CH=O$	1,17
CH_3-OH	1,07
CH_3-OCH_3	2,72
CH_3-SH	1,27
CH_3-PH_2	1,96

O anumită interdependență există la nivelul potențialului de frînare, ca urmare a repulsiei de tip Van der Waals a celor mai apropiați atomi X și Y dintr-o microconformație $\overset{X}{\diagdown}C-C\overset{Y}{\diagup}$. Distanța d_{X-Y} dintre acești atomi influențează potențialul de frînare, ea fiind comparabilă cu suma razelor Van der Waals a perechii de atomi.

În tabelul 4 sînt date cîteva din mărimile care influențează mecanismele de constituție și rotamerizare ale unor molecule repetabile în diferite macrolanțuri.

Tabelul 4

Molecula	Distanța d_{X-Y}, Å X Y	Suma razelor Van der Waals, Å	Înălțimea barierei, kcal/mol
CH_3-CH_3	H 2,26 H	2,40	2,9
CH_3-SiH_3	H 2,75 H	2,40	1,66
CH_3-CH_2F	H 2,37 F	2,55	3,31
CH_3-CHF_2	H 2,37 F	2,55	3,18
CH_2F-CF_3	F 2,45 F	2,70	4,2
CH_3-CH_2Cl	H 2,57 Cl	3,00	3,69

Suma razelor Van der Waals pentru atomii X și Y din moleculele menționate în tabelul 4 este redată prin valorile indicate de laureatul premiului Nobel, chimistul L. Pauling [42]; celelalte valori din tabel au făcut obiectul unor comunicări la un simpozion internațional [43].

Diferența dintre valorile corespunzătoare sumei razelor și distanței atomilor cei mai apropiați (acoperiți în forma *cis)* poate constitui o măsură a acoperirii lor la potențial maxim. Această diferență, de obicei pozitivă, este —0,35 în cazul moleculei $CH_3—SiH_3$ și astfel, explicarea potențialului de rotație internă pornind de la repulsivitatea atomilor și rolul razelor Van der Waals devine incertă. Substituirea unui atom H cu un atom de halogen ridică înălțimea barierei de potențial, dar nu în măsura atribuită diferenței menționate.

Modelele, teoriile și algoritmele concepute pentru a elucida mecanismul potențialului de frînare în procesul rotamerizării au abundat de-a lungul anilor, fără a duce la abordări unitare sau la soluții de satisfăcătoare generalitate. Se remarcă, prin simplitatea sa, *modelul electrostatic* imaginat de Karplus și Parr [44], care demonstrează că forma intercalată este cea mai stabilă și duce la valori autentice atașate, de regulă, barierelor de potențial, cel puțin pentru moleculele $CH_3—OH$, $CH_3—SH_3$, $CH_3—NH_2$ și altele, comparabile lor prin substituenți. Teoria modelului electrostatic admite că potențialul este prioritar condiționat de repulsiile electrostatice dintre nucleele atomilor laterali, în timp ce atracția dintre un nucleu și electronii atomilor din grupele contrapuse contribuie puțin la creșterea stabilității în forma *trans*. Pitzer [45] și alții arată pe baza unor considerente de mecanică cuantică și a unor calcule minuțioase că teoria modelului electrostatic este extrem de simplificată, dacă se ține seama că repulsia reciprocă a electronilor, ca și efectele de polarizare observabile nu pot fi ignorate, în estimarea riguroasă a valorii atașate barierei de potențial.

Pedersen și Morokuma [46] consideră că nu poate fi vorba doar de un singur factor influent în evaluarea barierei.

Problema evaluării ponderilor statistice de influență a diferiților factori concurenți la frînarea rotațiilor interne devine, în această conjunctură, deosebit de complicată. Abordarea mecano-cuantică a problemei potențialelor de frînare doar la nivelul unor atomi cu substituenți H se dovedește inoperantă sau neconcludentă în estimarea barierelor din moleculele complexe. Considerarea interacțiunilor orbitalilor și substituenților care condiționează în diverse

conjuncturi potenţialul de frînare nu este edificatoare dacă nu se bazează şi pe unele date empirice, esenţiale în descrierea rotamerizării.

În moleculele cu legături C—C se constată că valorile unghiurilor de rotaţie în domeniul potenţialelor minime sînt preponderente faţă de cele ale potenţialelor de valori maxime.

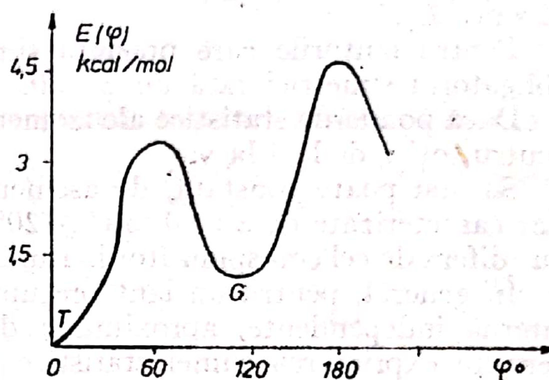


Fig. 34. Dependenţa $E(\varphi)$ în cazul moleculei de *n*-butan.

Interacţiunile necovalente şi cele dipolare intervin decisiv în determinarea conformaţiilor preferenţiale ale moleculelor remarcabile prin legături de tipul P—N, Si—O [47], P—O.

Fiecare moleculă sau legătură se găseşte în una sau alta din cele cîteva stări de rotamerizare discrete, conform aproximaţiei adecvate teoriei izomerilor de rotaţie. Fluctuaţiile în raport cu aceste stări discrete, care coincid cu potenţialele minime, sînt suficient de mici pentru a fi neglijate.

Într-un caz particular, molecula de *n*-butan cu trei stări discrete poate constitui un exemplu, relativ simplu, de evidenţiere a ponderilor statistice care caracterizează izomerii de rotaţie. În figura 34 este redată dependenţa $E(\varphi)$ în cazul rotaţiei moleculei de *n*-butan în jurul legăturii C—C. Se remarcă stările concordante formelor *trans* (T) şi *gauche* (G^+) sau (G^-); conformaţiile *gauche* decurg din forma *trans* prin rotaţii de aproximativ 120°, la dreapta şi la stînga acesteia. Reprezentarea diagramatică este relativ deformată din cauza incompatibilităţii celor două forme, G^+ şi G^-; o valoare minimă corespunzătoare formei G se constată în această dependenţă, cînd $\varphi = 112°$.

Suma statistică adecvată aproximaţiei procesului de rotamerizare cu trei stări discrete, ale moleculei de *n*-butan, are expresia:

$$z = (1 + g + g), \tag{138}$$

unde

$$g = \mathcal{G} \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right). \tag{139}$$

Se notează cu $\mathcal{G}$ factorul preexponenţial care, în acest caz, este practic egal cu unitatea, dată fiind forma aproape identică a potenţialelor minime (a gropilor de potenţial), iar E_G reprezintă energia stării *gauche* în raport cu starea *trans*.

Relaţia (138), extinsă la cazul general a ν rotameri, devine:

$$z = z_1 + z_2 + \ldots + z_\nu \tag{140}$$

unde $z_1, z_2, \ldots$ sînt aşa-numitele *ponderi statistice*, care redau contribuţiile la suma statistică z a fiecăruia din cei ν izomeri de rotaţie. Dacă, din considerente practice, se atribuie valoarea 1 contribuţiei z_1, iar celelalte ponderi statistice se

raportează la aceasta, atunci se poate deduce că

$$z_\eta = \exp\left(-\frac{E_\eta - E_1}{RT}\right), \tag{141}$$

considerînd că la temperatura T, starea η este caracterizată de o energie (liberă) E_η.

Pentru lanțurile care prezintă simetrie, izomerii de rotație se consideră obligatoriu simetrici față de $\varphi = 0$.

Dacă ponderile statistice ale izomerilor de rotație sînt egale, atunci $z_\eta = 1$, pentru toți η de la 1 la ν.

Se mai poate constata, de asemenea, că dacă stările rotamerilor discreți sînt caracterizate de $\varphi = 0$ sau $\pm 120°$, cînd $\langle \cos \varphi \rangle = 0$, atunci parametrul r nu diferă de cel corespunzător lanțului cu rotație internă liberă.

În general, pentru un lanț presupus din legături cu potențiale de rotație internă independente, aproximația de care este apt procesul rotamerizării permite exprimarea sumei statistice proprii conformației globale a lanțului sub forma:

$$Z = \sum_{\{n_\eta\}} \frac{(n-2)!}{n! \ldots n_\nu!} z_1^{n_1} \ldots z_\nu^{n_\nu}, \tag{142}$$

în care n_η este numărul de izomeri de rotație în starea η; se observă că sumarea privește setul $\{n_\eta\} = n_1, n_2, \ldots n_\eta$ și că nu se iau în considerare legăturile extreme ale lanțului principal, prin precizarea că $\Sigma\, n_\eta = n - 2$.

Conform unei teoreme polinomiale, implicată simplu în estimarea sumei Z în termenii relației (142), se scrie:

$$Z = z^{n-2}. \tag{143}$$

Se demonstrează concordant cu o relație anterioară (125) că fracția legăturilor interne din lanț, care se află în starea η, este:

$$W(\varphi_\eta) = W_\eta = \frac{n_\eta}{n-2} = \frac{z_\eta}{z}. \tag{144}$$

Orice funcție de unghiul φ are, în aceste condiții, o valoare medie care poate fi exprimată, de exemplu, prin relația [17]:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{z} \sum_\eta z_\eta\, f(\varphi_\eta). \tag{145}$$

Legăturile interne ale unui lanț de polietilenă pot fi considerate, în aproximația făcută, echivalente prin potențialul rotațional cu legătura centrală din molecula de n-butan. Dacă se admite, pentru simplificare, că izomerii de rotație în acest caz sînt caracterizați de $\varphi = 0$, 120 și $-120°$, ținîndu-se seama de relațiile (138), (139), (141) și (145), atunci parametrul γ poate fi exprimat prin relația:

$$\langle \cos \varphi \rangle = \frac{1}{z} \Sigma\, z_\eta \cos \varphi_\eta = \frac{1 - 2\,(1/2)\,g}{1 + 2\,g} = \frac{1 - g}{1 + 2g}. \tag{146}$$

Rezultatele obținute, incluzînd valori teoretice în calculele bazate pe formulele precedente, nu sînt deplin concordante cu datele experimentale, din cauza ignorării altor interdependențe, esențiale în rigidizarea unui lanț de

molecule de genul celor examinate. Sensul rotației în jurul uneia sau alteia dintre legăturile care intră în configurația unei molecule de bază, sau aparțin unor molecule adiacente, poate influența mecanismul descris prin asemenea relații și ca atare, neglijarea sa denaturează rezultatele. Probabilitățile de rotație în același sens, sau în sens contrar, ale unui cuplu de legături nu sînt, de regulă, egale constatîndu-se în această privință că microconformațiile de tip G^+G^- și G^-G^+ sînt relativ rar posibile.

3.4.5. Matricele ponderilor statistice pentru legături interdependente

Admițînd că ν este numărul izomerilor de rotație care caracterizează potențialul rotației interne a legăturii și că lanțul din n legături are o energie conformațională $E\{\varphi\}$, se constată că pentru o corelare edificatoare a factorilor influenți într-o asemenea conjunctură, este necesar să se determine riguros caracterul conformației $\{\varphi\}$, condiționat de existența stărilor binare ale cuplurilor de legături adiacente, semnalate mai înainte.

Se recurge, în acest sens, la o modalitate de exprimare a energiei conformaționale totale ca sumă a energiilor cuplurilor de legături adiacente:

$$E\{\varphi\} = E_2 + E_{21} + E_{11} + E_{12} + \dots \qquad (147)$$

Indicii termenilor din dreapta relației precedente se succed în acest mod ca urmare a aplicării unor norme de construire a unei scheme numerice din $n - 2$ elemente obținute din $\nu = 2$ izomeri de rotație; în baza unei asemenea scheme auxiliare, în determinarea conformației $\{\varphi\}$ devine caracteristic un șir de numere:

$$2\;1\;1\;2\;1\;2\;2\;\dots$$

Dacă se admite că potențialul rotațional al oricărei legături i date depinde numai de φ_{i-1}, φ și φ_{i+1}, această interdependență a legăturilor exclude interacțiunile la distanță mai mare.

În aceste circumstanțe, se impun subliniate cîteva considerente și precizări; astfel, în legătură cu succesiunea numerelor cu caracter univoc și reflectarea lor în indicii termenilor din relația (147) se menționează că primul indice din cei doi atașați fiecărui termen este identic cu ultimul din indicii termenului precedent. Termenul E_2 fiind primul nu are decît un indice, în timp ce un termen oarecare, al doilea, al treilea etc., are primul indice identic cu ultimul atașat precedentului, iar al doilea indice cu primul din cei doi ai următorului termen.

Semnificația unei asemenea norme de succesiune a termenilor și indicilor atașați lor în relația (147) rezidă în faptul că potențialul de rotație internă al legăturii i depinde de unghiul φ_{i+1}.

Dacă se consideră η starea legăturii i și ξ — starea precedentei, atunci relația (147), pusă sub o formă mai generală, devine:

$$E\{\varphi\} = \sum_{i=2}^{n-1} E_i(\varphi_{i-1}, \varphi_i) = \sum_{i=2}^{n-1} E_{(\xi\eta)i}. \qquad (148)$$

Energia $E_{(\xi\eta)i} = E_i(\varphi_{i-1}, \varphi_i)$ trebuie considerată ca o contribuție la energia totală $E(\varphi)$, în condițiile impuse de stările ξ și η ale legăturilor $i - 1$ și respectiv, i. Suma se face de la $i = 2$ pînă la $n - 1$, avînd în vedere că primul ei termen este funcție numai de un unghi.

Energia totală se exprimă, de regulă, ca suma termenilor caracterizați fiecare din ei de dependența de o pereche de unghiuri de rotație internă, consecutive.

Potențialul $E_{(\xi\eta)i}$ se identifică, în principal, cu un potențial de frînare, propriu legăturii i și dependent numai de φ_i, așa cum se vede în relația (137); în el sînt incluse și interacțiunile necovalente dependente numai de φ_i, după cum pot fi și cele care depind în același timp de φ_{i-1} și φ_i. Extinderea dependenței la trei unghiuri consecutive și deci considerarea unor interdependențe cu implicarea și a altor legături mai îndepărtate presupune adecvarea conformației stărilor binare.

Ponderea statistică $z_{\xi\eta}$ corelată cu $E_{\xi\eta}$ poate fi exprimată analog relațiilor de genul

$$z_{\xi\eta;i} = \exp\left(-\frac{E_{\xi\eta;i}}{RT}\right). \tag{149}$$

Aceste relații pot fi ușor puse sub forma așa-numitelor *matrice ale ponderilor statistice*

$$U_i = [z_{\xi\eta}]_i \tag{150}$$

în care stările (ξ) ale legăturii $i - 1$ indică liniile, iar stările (η) ale legăturii i corespund coloanelor. Dacă legăturile lanțului sînt identice se poate renunța la indicele i.

Din relațiile (148) și (149) rezultă nemijlocit *ponderea statistică a conformației lanțului* dat:

$$\Omega_{\{\varphi\}} = \prod_{i=2}^{n-1} z_{\xi\eta;i}, \tag{151}$$

care poate înlocui ca mărime fundamentală energia $E_{\xi\eta}$.

Atît cazurile particulare, cît și generalizarea transcrierii matriceale a ponderilor statistice presupun folosirea unor parametri statistici complementari, meniți să ilustreze concordanța, sau discordanța, stărilor legăturilor i și $i - 1$.

Matricea ponderilor statistice, generalizată prin considerarea unor combinații posibile ale stărilor, are forma:

$$U = \begin{bmatrix} 1 & g & g \\ 1 & g' & g'' \\ 1 & g'' & g' \end{bmatrix} \tag{152}$$

unde g' redă ponderea statistică definitorie pentru legătura i în una din stările G^+ sau G^-, cînd legătura $i - 1$ se află în stare G de același semn; g'' indică ponderea statistică proprie cazului în care legătura $i - 1$ se găsește în stare G de semn contrar stării legăturii i. Din motive de simetrie, rezultă că $z_{12} = z_{13}$, $z_{21} = z_{31}$, $z_{22} = z_{33}$, $z_{23} = z_{32}$. Știind că ponderile statistice și energiile corespunzătoare lor se determină în fiecare etapă cu condiția ca legăturile următoare să se afle în poziție *trans*, rezultă că

$$z_{11} = z_{21} = z_{31}. \tag{153}$$

Matricea (152) conține trei parametri independenți, strict necesari pentru descrierea generală a legăturilor considerate, aflîndu-se în concordanță cu (153).

Analiza modelelor moleculare care presupun un număr mai mare de legături și de stări necesită combinații și extensii matriceale capabile să redea esența interacțiunilor la distanță și să ilustreze convingător particularitățile sterice ale subconformațiilor și ponderilor statistice ale acestora în ansamblul conformației de lanț.

Este concludent, din acest punct de vedere, exemplul furnizat de un triplet de legături, obținut prin adăugarea la cuplul examinat mai înainte a legăturii $i-2$. În acest caz, fiecărei legături i se pot atașa ν^2 stări și ordinul matricei ponderilor statistice crește de la $\nu \times \nu$ la $\nu^2 \times \nu^2$. Extensiile în acest sens devin adesea complicate și inoperante pentru aprofundarea cunoașterii riguroase a stării și comportării fizice proprii sistemului macromolecular real.

Suma statistică conformațională se exprimă în funcție de ponderea statistică a lanțului (151), sub forma generală:

$$Z = \sum_{\{\varphi\}} \Omega_{\{\varphi\}} = \sum_{\{\varphi\}} \prod_{i=2}^{n-1} z_{\xi\eta;i}, \qquad (154)$$

sumarea făcîndu-se după toate conformațiile. Pentru lanțuri constituite din mai mult de 20 de legături, efectuarea calculului sumei statistice $Z(z_{\xi\eta;i})$ devine imposibilă, chiar recurgînd la mașini de calcul electronic rapide. Există totuși metode de calcul care permit calcularea sumei Z pentru lanțuri oricît de lungi, fără ca acestea să ceară eforturi mari.

Știind că ponderea statistică $\Omega_{(\varphi)}$ a conformației $\{\varphi\}$ determină posibilitatea relativă a realizării acestei conformații, sau frecvența cu care ea se întîlnește în ansamblul statistic al moleculelor în echilibru, se pune problema găsirii probabilității.

Prin definiție, probabilitatea ca molecula să aibă o conformație dată este egală cu raportul dintre ponderea statistică și suma statistică a tuturor conformațiilor posibile; suma conformațiilor implicate este suma statistică conformațională Z și prin urmare, probabilitatea conformației date se exprimă prin relația:

$$W\{\varphi\} = Z^{-1} \prod_{i=2}^{n-1} z_{\xi\eta;i}. \qquad (155)$$

Caracterul aprioric al unor probabilități, ca și existența probabilităților condiționate la nivelul legăturilor unui lanț sînt ilustrate specific în diferitele transcrieri matriceale, care conțin distinct și mecanismul ponderilor statistice. În cazul lanțului de lungime finită, probabilitatea condițională depinde de situarea legăturii în raport cu extremitățile, precum și de distanța acestora.

Deși determinarea ponderilor statistice ale moleculelor în lanț amintește un proces Markov, statistica conformațională a macrolanțului nu satisface cerințele unui asemenea proces, susceptibil de alte interpretări. Într-un șir de evenimente care se succed ca într-un lanț Markov, fiecare element este caracterizat de o probabilitate condițională, dată fiind dependența sa de un număr finit de evenimente premergătoare. Influența acestor evenimente este pregnantă, pe cînd aceea a evenimentelor ulterioare evenimentului considerat este nulă.

Legarea și succesiunea tactică a moleculelor de bază sau a substituenților într-un lanț, împreună cu diversele mecanisme de rotamerizare, își găsesc un

suport fizico-matematic deosebit de stimulativ pentru elucidarea interdependenţelor cinetico-structurale proprii sistemelor macromoleculare reale.

Modelele şi metodele utilizate se dovedesc, în confruntarea şi complementaritatea lor, revelatorii şi sub raportul evidenţierii proprietăţilor fizice remarcabile la nivelul uneia sau alteia dintre stările de care sînt capabile sistemele polimere.

Statistica conformaţională, elaborată şi diversificată în termenii relatărilor cantitative jalonate mai înainte, asigură premizele unei prodigioase teoretizări fenomenologice a stării înalt elastice.

Capitolul IV

TEORIA FENOMENOLOGICĂ A ELASTICITĂȚII POLIMERILOR ÎNALT ELASTICI

4.1. Reprezentări fenomenologice

Cunoașterea și utilizarea însușirilor fizico-mecanice ale materialelor polimerice prezintă un deosebit interes pentru consolidarea conceptelor și reprezentărilor fenomenologice puse la baza teoriilor particulare, concurente în elaborarea unei teorii de ansamblu a elasticității cauciucoase.

Teoria clasică a elasticității, stabilind relații între solicitarea mecanică și deformațiile mici ale materialelor elastice ordinare, nu poate cuprinde fenomenologia particulară a înaltei deformabilități, proprie sistemelor elastomere. Structura de lanțuri moleculare și caracteristicile fizice ale acesteia nu mai presupun doar clasica relație lineară între constrîngerile aplicate și volumul elementar investit cu una sau două proprietăți, introduse prin postulate aferente teoriilor particulare folosite în analiza deformării totale a unei probe de material cu structură obișnuită, supusă acțiunii forțelor aplicate.

Elastomerii naturali, capabili de incomparabile extensibilități, ies primii prin comportarea lor fenomenologică din perimetrul de aplicabilitate al teoriilor limitate doar la deformații mici. Constatarea potrivit căreia deformația produsă unui elastomer natural sau sintetic nu se stabilește la valoarea sa definitivă concomitent cu încheierea acțiunii deformante, ca și observația legată de influența exercitată asupra acestei deformări de solicitările mecanice anterioare obligă la relatări cantitative care depășesc cadrul îngust al teoriei elasticității propriu-zise.

Fenomenele fizico-mecanice și faptele experimentale au venit în întîmpinarea exigențelor elaborării unei infrastructuri teoretice, adaptată stării înalt elastice a unor materiale macromoleculare.

În prezent, teoriile aplicabile comportărilor particulare ale elastomerilor substituie plauzibil teoriile clasice privind deformarea reversibilă, introducînd extensii și parametri noi. Metodele moderne de investigare experimentală, asociate modalităților de analiză și de exprimare matematică riguroasă, devin în acest context definitorii pentru domeniul de aplicabilitate al uneia sau al alteia dintre teoriile care avansează parametri semnificativi pentru proprietățile concurente în starea înalt elastică.

În teoria fenomenologică a proprietăților stării înalt elastice, exprimarea matematică adecvată cazului stabilirii instantanee a deformației este explicitată, în relația neliniară tensiune-deformare, printr-o funcție care leagă energia înmagazinată de forțele elastice și de deformația produsă.

Analiza originii moleculare a proprietăților ajută descrierea moleculară a răspunsului rețelei macrolanțurilor la o acțiune deformantă exterioară; ea are la bază teoria termodinamic-statistică a stării înalt elastice, reprezentată caracteristic de parametri cinetico-structurali aflați în semnificative interdependențe fizice cu entropia sistemului elastomer considerat.

4.1.1. Originea elasticității înalte

Conceptul de *înaltă elasticitate* își are originea în constatările făcute la începutul acestui secol, în confruntarea particularităților elastice ale celor mai multe materiale solide deformabile, pe de o parte și a cauciucului natural vulcanizat, de altă parte.

S-a constatat, prin comparație experimentală directă, că materialele solide confruntate cu elastomerii naturali vulcanizați au modulul mediu de alungire de ordinul 10^{12} dyn · cm^{-2}, pe cînd opușii au același modul de ordinul 10^{7} dyn cm^{-2}. În timp ce metalele, de exemplu, prezintă, la încercări adecvate, alungiri relative de circa 1%, cauciucul natural este capabil să se manifeste, în aceeași privință, prin valori ce depășesc 600%.

Alungirea și compresibilitatea elastomerilor au la origine particularitățile structural-morfologice ale lanțurilor macromoleculare. După ce Ostwald a încercat, în 1926, să explice elasticitatea cauciucului printr-o structură de globule micelare încorporate în izopren, peste cîțiva ani Fikentscher și Mark [48] se apropie mai mult de adevăr, propunînd să se ia în considerație masa moleculară ridicată a materialelor de tip cauciucos. În interpretarea lor, lanțurile macromoleculare aveau în stare de echilibru o formă spiralată, care le permitea să se întindă ca niște resoarte sub acțiunea unor forțe externe, revenind la starea inițială după încetarea acțiunii deformante datorită forțelor reziduale de atracție dintre inelele spiralei moleculare. În anul 1934, E. Marck [49] atribuia moleculelor de poliizopren în stare normală o configurație repliată, menținută de forțe interatomice și capabilă de o extensibilitate ce putea atinge circa 300%; prin efecte de orientare, macrolanțurile puteau să mai adauge încă pe atîta la extensibilitatea proprie. Modelul acesta face loc și ideii de dezordine, odată cu admiterea replierii neregulate a macrolanțurilor.

Dezvoltarea studiilor referitoare la fibrele musculare, la firele de mătase, la produsele de sinteză ca policloroprenul, poliizobutilena, polimetilsiloxanii sau copolimerii butadien-stirenici au dus la concluzia că elasticitatea înaltă nu este o stare proprie numai poliizoprenului. Deformabilitatea carbocatenelor principale, repulsia macrolanțurilor învecinate, contorsionarea conformațională și mișcarea microbrowniană constituie resursele principale ale extensibilității sau compresibilității macroscopice. Rotamerizarea și tendința spre forma de ghem statistic a macrolanțului apar și ele ca surse potențiale de înaltă elasticitate. E. Karrer [50] considera că elasticitatea mușchilor poate fi explicată prin contorsionarea conformației biomacromoleculare, ca urmare a rotațiilor libere în jurul legăturilor dintre atomii de carbon.

Așadar, la originea stării înalt elastice se află indispensabil condițiile care impun conformația de lanț, rotamerizarea, reticularea slabă, dezordinea relativă a entităților structurale fundamentale sau caracterul cinetic al entropiei sistemului elastomer.

4.1.2. Elasticitatea înaltă

Se știe că *elasticitatea* este însușirea unui corp solid de a-și relua forma anterioară deformării sale, odată cu încetarea acțiunii deformante. O asemenea comportare se atribuie solidului elastic ideal și se subordonează binecunoscutei legi a lui Hooke, exprimată simplu sub forma

$$\tau = \mathcal{E}\gamma \qquad (156)$$

unde τ reprezintă acțiunea deformantă sau efortul unitar, iar γ este deformarea produsă; $\mathscr{E}$ ilustrează natura materialului elastic și intervine ca un coeficient de proporționalitate între mărimile legic angajate, numindu-se *modul de elasticitate* sau *modulul lui Young*.

Deformabilitatea solidelor poate fi redată distinct, sau combinat, prin trei tipuri particulare de deformație simplă, așa cum sînt ilustrate acestea în figura 35. Aceste tipuri reprezintă: alungirea simplă (*a*), compresiunea volumică (*b*) și forfecarea simplă (*c*).

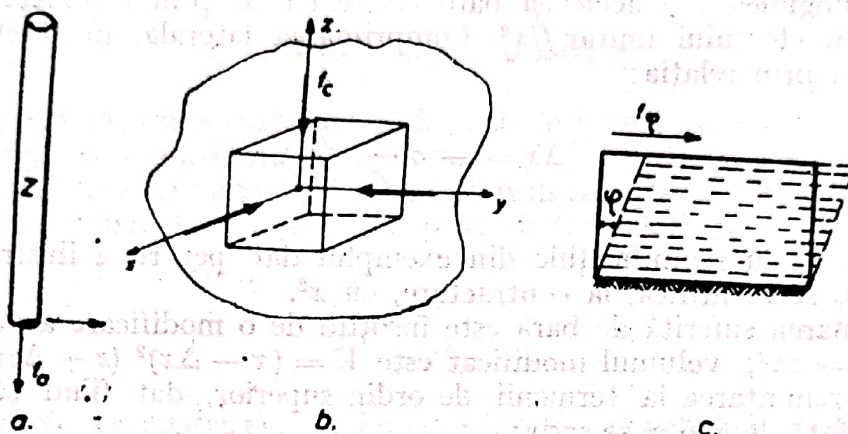


Fig. 35. Deformații simple:
a — *alungire*, b — *comprimare*, c — *forfecare*.

Deformarea denumită *alungire simplă* se produce ca urmare a acțiunii unei forțe f, de exemplu, asupra unui fir de oțel de lungime l_0 și de secțiune transversală a_0; se ajunge astfel la o lungime $l > l_0$, observîndu-se în acest sens necesitatea introducerii primelor mărimi definitorii pentru acest tip de deformare. *Alungirea absolută* $\Delta l = l - l_0$, ca și *alungirea relativă* $\Delta l/l_0$ (%) sînt de fapt criterii primare ale extensibilității firului solicitat. În timp ce un fir de oțel cu $l_0 = 100$ mm și $a_0 = 1$ mm^2 se alungește cu 1 mm sub acțiunea unei forțe f relativ mare, un alt fir, dar din cauciuc, în aceleași condiții atinge o lungime l de circa 600 mm, demonstrînd o extensibilitate $\Delta l/l_0 \simeq 500\%$. Materialele celor două specimene, testate relativ simplu, ca în exemplul dat, au module de elasticitate net diferite; astfel, oțelul are $\mathscr{E} = 20\,000$—$22\,000$ kgf/mm^2, pe cînd cauciucul, doar 0,02 kgf/mm^2. Conform definiției modulului lui Young ca efort unitar capabil să dubleze lungimea unei epruvete, se deduce ușor că firul de cauciuc ajunge la lungimea $l = 2\,l_0$ sub acțiunea unei forțe de întindere $f = 0{,}02$ kgf. Admițînd că ar fi posibilă și dublarea lungimii firului de oțel considerat, forța de alungire ar trebui să fie mai mare decît în cazul cauciucului, de circa 10^6 ori.

Și sub raportul compresibilității volumice, elastomerii manifestă particularități care permit compararea lor cu un gaz. Se știe că modulul de elasticitate al unui gaz este de 0,01 kgf/mm^2, fiind deci de același ordin de mărime cu al unui elastomer.

Compresiunea volumică a unui elastomer este descrisă în aceiași termeni, consacrați deja pentru solidul elastic de tip Hooke. Astfel, se poate considera echivalentă cu o comprimare unidimensională, contractarea care se produce transversal în cazul întinderii unei bare rigide elastice, de lungime $l_0 = z$ și de

secțiune de formă pătratică, x^2. În acest caz, *coeficientul lui Poisson* pentru un solid hookeean,

$$\sigma = \left| \frac{\varepsilon_{lat}}{\varepsilon_{long}} \right| \tag{157}$$

servește ca o măsură a comprimării laterale ε_{lat} care însoțește alungirea barei ε_{long}. Dacă secțiunea barei are latura x, atunci ea se reduce cu Δx, în timp ce lungimea z a aceleiași bare crește cu Δz prin întinderea datorită forței f, sau efortului unitar f/x^2. Comprimarea laterală, în aceste condiții, se exprimă prin relația:

$$\Delta x = -\sigma \frac{1}{\mathcal{E}} \frac{f}{a_0} x \tag{158}$$

unde $\mathcal{E}$ și a_0 au semnificațiile din exemplul dat pentru a ilustra legea lui Hooke; a_0 se identifică, la contractare, cu x^2.

Deformarea suferită de bară este însoțită de o modificare a volumului ei inițial $V_0 = zx^2$; volumul modificat este $V = (x - \Delta x)^2 (z + \Delta z)$ sau, după calcule și renunțarea la termenii de ordin superior, dat fiind că Δx și Δz sînt mici față de x și z, se scrie:

$$V = V_0\left(1 - \frac{2\sigma}{\mathcal{E}} \frac{f}{a_0} + \frac{f}{\mathcal{E}\, a_0}\right), \tag{159}$$

avîndu-se în vedere expresia mărimii Δx din relația (158).

Dat fiind că $V = V_0 + \Delta V$, substituind în (159), se obține:

$$\Delta V = V_0(1 - 2\sigma) \frac{f}{\mathcal{E} a_0} \tag{160}$$

care pusă sub forma

$$\frac{\Delta V}{V_0} = (1 - 2\sigma) \frac{f}{\mathcal{E} a_0}$$

indică variația relativă a volumului probei alungite [51].

Cînd forța f duce la o comprimare a probei date, deformarea respectivă este descrisă de relația (158), unde semnul minus indică descreșterea dimensiunii z, ca și o eventuală micșorare a volumului la comprimare puternică.

Experiența demonstrează că la alungirea simplă a unei probe capabile de elasticitate hookeeană, $\Delta V \geqslant 0$, adică $(1 - 2\sigma) \geqslant 0$ și astfel:

$$0 \leqslant \sigma \leqslant \frac{1}{2}. \tag{161}$$

Totuși, cea mai simplă deformare este *forfecarea*, reprezentată schematic în figura 35 c și concretizată de o alunecare a straturilor în direcția forței tangențiale f_φ, aplicată probei paralelipipedice, de exemplu, fixată pe un suport. Fețele laterale ajung astfel să facă un unghi φ cu planul perpendicular

pe suportul orizontal, ca urmare a alunecării descrescînde spre suport a straturilor imaginate în solidul supus acțiunii deformante a forței tangențiale la suprafața paralelipipedului considerat. Deformarea de forfecare δ_φ la $V =$ ct. depinde în anumite limite de tangenta unghiului φ; pentru unghiuri φ mici, se constată experimental proporționalitatea dintre acestea și tensiunile de forfecare τ_φ, generate în proba supusă deformării de forfecare; dacă se observă că φ constituie o măsură a acestei deformări reversibile, prin analogie cu legea lui Hooke, se poate scrie:

$$\tau_\varphi = G_\varphi \delta_\varphi^i = G_\varphi \text{ tg } \varphi \simeq G_\varphi \cdot \varphi \tag{162}$$

unde G_φ reprezintă, corespunzător, *modulul de forfecare*, sau modulul rigidității, intervenind ca o constantă de material.

O relație cu caracter empiric, interesantă prin raportarea forței f_φ la aria a_0 supusă acțiunii tangențiale a acesteia, poate fi formulată prin:

$$\varphi = \frac{f_\varphi}{G_\varphi a_0}. \tag{163}$$

Mărimea $1/G_\varphi$ are pentru elastomeri semnificația unui coeficient de forfecare similar complianței $1/\mathscr{E}$, sau coeficientului de elasticitate din legea lui Hooke; se impune astfel importanta concluzie în concordanță cu care *elasticitatea înaltă se subordonează legii lui Hooke, valabilă pentru deformările de forfecare (162)* și nu pentru cele de alungire. Cu alte cuvinte, între forța aplicată și deformația produsă unui elastomer nu poate exista o relație lineară, ca în cazul solidului hookeean. Abaterile de la legea lui Hooke se datoresc faptului că deformațiile elastomerilor sînt foarte mari, chiar la solicitări relativ mici. Alungirea relativă de maximum 1% a unui material cauciucos poate fi considerată hookeeană. Extensibilitatea înaltă a elastomerilor, definită cu ajutorul raportului de alungire $l/l_0 = \lambda > 1$, are nevoie și de un al doilea parametru pentru a contribui concludent la descrierea stării de deformare, caracterizată concomitent și de micșorarea dimensiunilor transversale; acest parametru este coeficientul lui Poisson σ. Deformarea rețelei elastomere și scindarea unor punți transversale nu afectează caracterul izocor al deformației sistemului macromolecular. Volumul materialului deformat este menținut de forțele intermoleculare, ca în cazul oricărui mediu continuu, deformabil, cu structură micromoleculară.

Aplicarea unor forțe normale pe fețele unei probe elastomere, de formă cubică, poate fi echivalată în acest exemplu simplu, cu exercitarea unei presiuni hidrostatice al cărei efect imediat constă în reducerea volumului probei uniform comprimate. Într-o asemenea stare particulară, elastomerul își aglomerează macromoleculele devenind un cub mai mic. Descreșterea în volum pe unitatea de volum, adică $-\Delta V/V$, datorită presiunilor p ce se exercită pe fiecare față a cubului este caracterizată tipic de *modulul comprimării volumice uniforme*, sau modulul volumic *(bulk modulus)*

$$B = -\frac{p}{\Delta V/V}. \tag{164}$$

În general, se știe că dacă asupra unui corp acționează un sistem de forțe care îl comprimă fără a-l deplasa, deformarea produsă depinde de natura corpului și de intensitatea forțelor deformante. Se mai știe, de asemenea, că

forțele pot fi descompuse în: componente normale la suprafața corpului, responsabile de comprimare și componente tangențiale la suprafață, capabile să asocieze concomitent comprimării și o deformare de forfecare sau de alunecare. Presiunea $p = f/a_0$ caracterizează astfel acțiunea sistemului de forțe, regăsită în sistem prin tensiunea mecanică provocată la nivelul entităților structurale. Considerentele anterioare justifică distincția obligatorie dintre tensiunea normală și tensiunea tangențială.

Pentru presiuni nu prea mari, variația volumului corpului este

$$\Delta V = \beta V_0 p, \tag{165}$$

unde β reprezintă așa-numita *compresibilitate* a materialului comprimat. Relația (165) poate fi considerată ca o formă mai generală a legii lui Hooke. Inversa compresibilității, adică 1/β, constituie *modulul de compresibilitate B*.

Asemănător relațiilor (158) și (164) se poate deduce din (165) relația:

$$\Delta V = \frac{1}{B} \frac{f}{a_0} V_0. \tag{166}$$

Constantele de material $\mathcal{E}$, σ, G_φ și B, remarcate în studiul deformării elastice a mediilor izotrope, se află într-o anumită interdependență, dovedită experimental și relevată prin relații consacrate ca:

$$\mathcal{E}/2\, G_\varphi = 1 + \sigma \tag{167}$$

și

$$B = \mathcal{E}/3\,(1-2\sigma). \tag{168}$$

Pentru solidele cu $\sigma = 1/2$ se constată că

$$\mathcal{E} = 3\, G_\varphi. \tag{169}$$

Valorile modulelor $\mathcal{E}$ și G_φ sînt constante și descriu complet natura materialelor care satisfac, prin dependența τ(δ), ecuațiile (156) și (162). Reprezentările grafice decurgînd din asemenea dependențe se reduc la drepte care trec prin originea sistemului de axe.

Interdependențele de acest gen sînt mai complicate în cazul sistemelor anizotrope, dat fiind că acestea comportă mai multe constante de material decît cele patru semnalate și corelate mai înainte.

Combinarea celor trei tipuri de deformații simple în limitele elasticității clasice, ca de exemplu, flexiunea sau îndoirea unor fibre, fire, benzi, bare, tije etc., ori torsiunea sau răsucirea diverselor materiale elastice complică abordarea teoretică destinată elucidării interdependențelor presupuse de concomitența deformărilor de alungire și comprimare sau de forfecare și alungire, manifeste într-unul sau altul din solidele supuse deformărilor complexe.

Flexiunea este o deformare complexă, rezultată din combinarea deformațiilor simple de întindere și de comprimare. Implicațiile ei la scara structurilor macromoleculare apte de înaltă elasticitate lărgesc mult cadrul îngust al elasticității hookeene.

Răsucirea sau *torsiunea* unui fir, a unui filament sau chiar a unui macrolanț poate fi considerată, de asemenea, o deformație complexă, subordonată în anumite limite unei legi de tip Hooke

$$f = -K\,x \qquad (170)$$

care stipulează proporționalitatea dintre f, ca forță elastică de reacție dezvoltată în sistemul supus deformării și deformația x; K este constanta elastică adaptată particularităților fizico-structurale și stereochimice ale entităților constitutive de ordin micro- sau macromolecular. Flexibilitatea unui macrolanț sau chiar elasticitatea unei conformații elicoidale, contorsionarea sau, respectiv, repulsivitatea elastică a unor motive inelare comprimate pot reproduce, la scară microscopică, în anumite conjuncturi stereostructurale, caracterele hookeene ale elasticității macroscopice.

Evident că similitudinile de acest gen sînt strict delimitate de caracterul nelinear al dependenței $\tau(\delta)$, adaptată unor microdeformații generatoare de înaltă elasticitate. Modelul moleculei elastice poate aduce totuși o contribuție la elucidarea teoretică a mecanismelor intime proprii stării macroscopice înalt elastice.

Considerentele promovate de întrepătrunderea inerentă a mecanismelor fizico-structurale proprii atît elasticității hookeene, cît și elasticității cauciucoase stau la baza examinării și corelării particularităților concurente în descrierea stărilor comportamentale ale elastomerilor. În scrierea unei relații privind deformabilitatea unui solid elastic sau a unui polimer înalt elastic intervin obligatoriu *constantele de material*, care au menirea de a introduce adesea tacit particularitățile fizico-structurale sau caracterele cinetico-moleculare ale entităților fundamentale identificate sumar cu natura materialului, reacția sau răspunsul acestuia la acțiunea deformantă. Din acest punct de vedere, trebuie menționat că torsiunea unei tije de oțel sau de vulcanit în anumite limite hookeene poate fi descrisă, cantitativ, printr-o relație clasică de forma:

$$2\,f\,r = -\,D\,\alpha \qquad (171)$$

ținîndu-se seama de faptul că un cuplu de forțe cu momentul $2fr$ este contracarat de cuplul dezvoltat de tija cu diametrul secțiunii $2r$; cuplul de răspuns al tijei fixate la un capăt este proporțional cu unghiul de torsiune α. Factorul de proporționalitate D, numit și *modul de torsiune*, conține o serie de informații încorporate în valoarea despre care se afirmă, uzual, că este o constantă de material. Așadar, dacă se constată că D are valori diferite pentru oțel și pentru vulcanit, în condiții identice de torsionare a tijelor cu geometrie identică, atunci trebuie să se admită că răspunsurile celor două materiale diferă ca urmare a specificității lor fizico-structurale. De fapt, $D = D(G_\varphi)$, după cum rezultă din formula empirică:

$$D = \frac{\pi}{2}\,\frac{r^4}{l}\,G_\varphi\,, \qquad (172)$$

în care r este raza tijei răsucite, l lungimea ei, iar G_φ modulul de forfecare, sau de alunecare al materialului.

Elasticitatea elastomerilor comportă, în sensul analizei de mai înainte, corelarea particularităților și parametrilor conformaționali pe baza teoriilor cantitative ale parametrilor macroscopici τ, δ și temperaturii T.

Condiţiile şi caracteristicile elasticităţii cauciucoase pot fi rezumate în termenii următori:

— deformarea elastomerului se produce rapid şi fără pierderi importante de energie sub formă de căldură;

— raportul extensibilităţii atinge valori între 5 şi 10;

— revenirea la forma şi dimensiunile originale se face instantaneu, la încetarea acţiunii deformante;

— structura de lanţuri flexibile şi interacţiile moleculare slabe sînt cele mai favorabile stării înalt elastice;

— ordonabilitatea structurală redusă asigură mobilitatea segmentală propice elasticităţii polimerilor înalt elastici;

— reversibilitatea şi rapiditatea manifestării acesteia sînt facilitate de existenţa unei reticulări adecvate;

— deformaţia este, de regulă, considerată afină, admiţîndu-se că fiecare element de volum se deformează în acelaşi fel;

— modulul de elasticitate tinde să crească odată cu creşterea temperaturii T;

— la alungiri mari, variază atît entropia cît şi energia internă care determină, în unele cazuri, efectul termic al cristalizării;

— la formarea reţelei cristaline în cauciucul real se modifică substanţial natura deformaţiei, predominant energetică prin efectele ei.

4.2. Particularităţi şi legităţi în deformabilitatea elastomerilor

Elasticitatea pură, caracteristică solidelor hookeene, decurge din deformabilitatea microstructurii atomo-moleculare, amplificată, în cazul elastomerilor, de modificarea formei macromoleculelor.

Deformarea unghiurilor de valenţă şi a legăturilor interatomice este relativ mică, fiind din punct de vedere termodinamic un proces legat doar de variaţia energiei interne la deformaţie.

În cazul polimerilor înalt elastici, deformabilitatea are o natură entropică determinantă pentru reliefarea unor particularităţi ca: alungirea de sute de procente, efecte termice pozitive la deformaţie, creşterea modulului $\mathscr{E}$ cu temperatura etc.

Distincţia care se impune de la o anumită limită de solicitare mecanică între particularităţile manifeste ale elasticităţii pure şi ale deformaţiei înalt elastice nu poate fi redusă la aserţiunea simplistă potrivit căreia elasticitatea înaltă ar putea fi considerată, sau modelată, ca elasticitate de tip Hooke, complicată de procese elementare de ordinul frecării interne. Deformaţia înalt elastică are particularităţile şi legităţile ei proprii, putînd fi tratată de-sine-stătător ca şi elasticitatea clasică sau ca deformaţia plastică.

Legităţile care guvernează mişcarea segmentală, sau rotamerizarea restrictivă, sînt incompatibile cu combinarea mecanică a proceselor elementare responsabile specific de elasticitatea sau plasticitatea sistemelor macroscopice. Nu se poate totuşi ignora constatarea conform căreia starea înalt elastică, la deformaţii mari, reuneşte şi elemente de elasticitate pură şi de plasticitate, în condiţiile revenirii lente la starea originală. Dealtfel, la alungiri mari, datele teoretice şi experimentale pentru cauciucul natural nu mai sînt în deplină concordanţă, aşa cum se constată la compresiuni şi la alungiri relativ mici (fig. 36) [52].

Deformaţia înalt elastică este într-un anumit sens afectată de caracterul elastic conformaţional şi de retardarea sesizabilă în efectul de histerezis al unui ciclu solicitare-relaxare, caracteristic în încercările privind deformabilitatea cauciucului natural nevulcanizat sau vulcanizat (fig. 37) [53]. Repetarea unui ciclu deformare-relaxare arată, în cazul cauciucului nevulcanizat, micşorarea tensiunilor şi a energiei absorbite la deformare, în comparaţie cu primul ciclu.

Încorporarea în cauciucul vulcanizat de tip SBR *(styrene-butadiene-rubber)* necristalizabil a negrului de fum, ca ranforsant, duce la creşterea rapidă a tensiunilor cu alungirea. Elastomerii cristalizabili, cum sînt cauciucul natural vulcanizat şi cauciucurile butilice ranforsate cu negru de fum, devin capabile să menţină tensiuni ridicate pînă la alungiri relative de 800% [54]. Cristalizarea este indusă prin orientarea macrolanţurilor care se produce ca urmare a creşterii alungirii, atingînd chiar 80%. Elastomerul SBR ranforsat are o comportare deformaţională asemănătoare cauciucului natural vulcanizat şi armat cu particule de negru de fum, care apar ca o reţea de puncte fixe relativ slabe, alături de reţeaua punţilor transversale covalente [55].

În general, *elastomerul real*, spre deosebire de *modelul cauciucului ideal*, prezintă limite de deformabilitate şi particularităţi de elasticitate şi de rezistenţă mecanică, dependente nu numai de natura materialului, ci şi de tratamentele mecanice, termice sau termomecanice, anterioare uneia sau alteia dintre utilizările date.

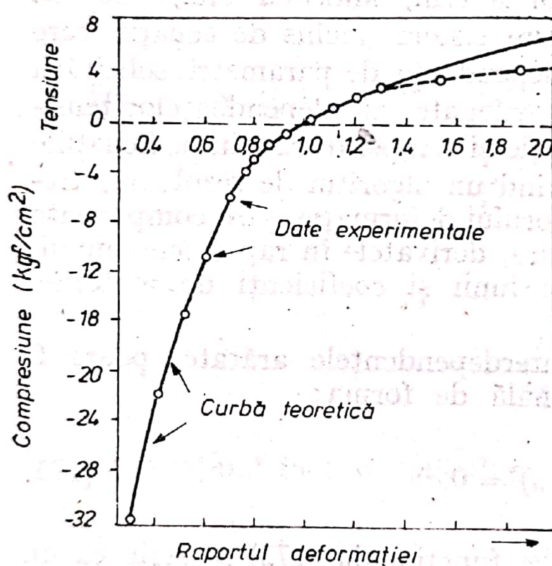


Fig. 36. Dependenţa tensiune-deformaţie la comprimarea şi alungirea cauciucului natural cu 8% sulf la 20°C [52].

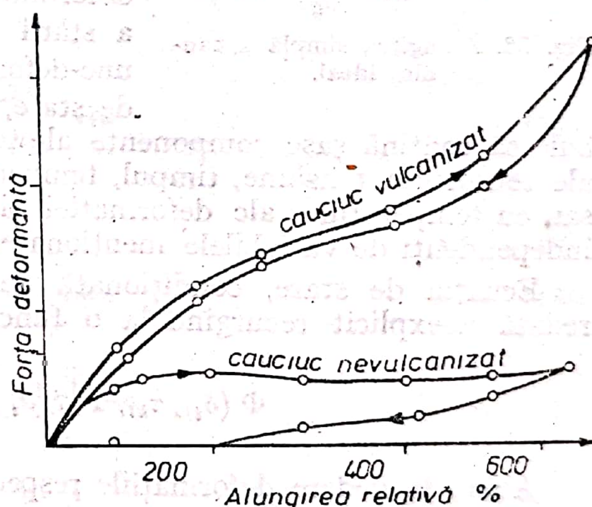


Fig. 37. Curbe tensiune-deformaţie cu efect histerezis.

4.2.1. Modelul cauciucului ideal

De regulă, raportarea particularităţilor de deformare şi de răspuns la acţiunile deformante se face luînd ca model aşa-zisul *cauciuc ideal*. Caracteristica primordială a cauciucului ideal, ca model de corp capabil să suporte deformaţii foarte mari, constă în conservarea volumului la tensiuni mecanice relativ mici.

Alungirea simplă a cauciucului ideal este redată tipic de o curbă tensiune-deformaţie, de alura celei din figura 38.

În prima parte a acestei curbe, dependența tensiunii de alungiri mici este subordonată legii lui Hooke (*I*). Cea de-a doua parte *(II)* ilustrează domeniul deformației înalt elastice în care tensiunile mici produc deformații mari. Domeniul următor *(III)* este caracterizat de importante modificări structurale, deși deformația este puțin sesizabilă în raport cu creșterea tensiunii mecanice.

Cauciucul ideal este creditat cu însușiri conformaționale care se corelează prin legități simple, pendinte de proprietățile macromoleculei individuale; legile deformabilității înalt elastice sînt complicate — în cazul cauciucului real — și de particularitățile de deformare ale formațiunilor supramoleculare.

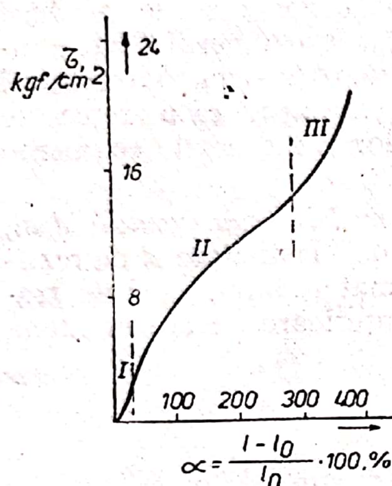


Fig. 38. Alungirea simplă a cauciucului ideal.

Modelul matematic atașat cauciucului ideal comportă matematizarea proprietăților deformaționale, adică stabilirea unor relații care să reunească logic diferiții parametri de care depind deformațiile, tensiunile, vitezele și accelerațiile lor, timpul, temperatura, intensitatea acțiunii unor cîmpuri externe etc. Modelul de calcul trebuie să reflecte proprietățile principale ale materialului real, iar relațiile matematice să conțină parametrii esențiali.

Un asemenea model se poate dispensa de accesoriile de tip resort sau cilindru cu piston ale modelelor Kelvin, Maxwell etc., dacă se bazează pe un sistem închis de ecuații care determină dependența de parametrii solicitării a stării subordonate interdependențelor tensiune-deformație și temperatură- timp. Ecuațiile de stare, avînd un algoritm de rezolvare, trebuie să conțină șase componente ale tensorului deformație, șase componente ale tensorului tensiune, timpul, temperatura, derivatele în raport cu timpul, sau cu temperatura, ale deformației și tensiunii și coeficienți de material, independenți de variabilele menționate.

Ecuația de stare, condiționată de interdependențele arătate, poate fi redată neexplicit recurgînd la o funcțională de forma:

$$\Phi\,(\delta_{ij},\, \tau_{kl},\, T,\, t,\, a_{ijkl\ldots st}) = 0. \qquad (173)$$

Avînd în vedere deformațiile respective, funcționala (173) se scrie ca un sistem de șase funcționale:

$$\delta_{ij} = \Phi_{ij}(\tau_{kl}, \quad T, \quad t,\, a_{ijkl\ldots st}), \qquad i, j, k, l\ldots = 1,\ 2,\ 3.$$

Scrierea concretă a acestui sistem de funcționale trebuie să corespundă tuturor legităților fenomenologice cunoscute și în primul rînd, legilor termodinamicii.

Lucrul forțelor deformante nu se transformă numai în energie cinetică și în energie potențială elastică, ci se consumă și în restructurări și modificări structurale, tranziții de fază etc.

Dacă se admite că în procesul deformării, componentele deformației variază infinitezimal cu $d\delta_{ij}$, se poate demonstra că lucrul forțelor elastice

τ_{ij}, care acţionează, de exemplu, de-a lungul unei direcţii convenabil alese în raport cu geometria probei, este:

$$d\mathscr{L} = \tau_{ij} d\delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3 ; \tag{174}$$

sau în transcrierea matriceală:

$$d\mathscr{L} = \tau_i \, d\delta_i, \quad i = 1, 2, 3, \ldots, 6. \tag{175}$$

În cazul unei deformaţii reversibile la $T = \text{const.}$, lucrul efectuat este regăsit ca energie potenţială specifică:

$$d\mathscr{L} = dE_p. \tag{176}$$

În virtutea legii lui Hooke, exprimată sub forma [56]

$$\tau_i = A_{ij} \delta_j, \tag{177}$$

unde A_{ij} sînt constantele elastice, relaţia (175) se scrie:

$$dE_p = A_{ij} \delta_j \, d\delta_i. \tag{178}$$

Din diferenţiala totală a funcţiei E_p,

$$dE_p = \frac{\partial E_p}{\partial \delta_i} d\delta_i, \tag{179}$$

se deduce:

$$\frac{\partial E_p}{\partial \delta_i} = A_{ij} \delta_j. \tag{180}$$

Diferenţiind încă o dată după δ_j se obţine:

$$\frac{\partial^2 E_p}{\partial \delta_i \partial \delta_j} = A_{ij}. \tag{181}$$

Se ajunge la concluzia că

$$A_{ij} = A_{ji}, \tag{182}$$

observînd că E_p este o funcţie de δ_i, iar derivatele parţiale mixte de ordinul doi trebuie să fie identice.

Integrarea ecuaţiei (178) duce la o expresie uzuală pentru energia potenţială:

$$E_p = \frac{1}{2} A_{ij} \delta_i \delta_j, \tag{183}$$

echivalentă cu

$$E_p = \frac{1}{2} \tau_i \delta_i, \quad i = 1, 2, \ldots, 6, \tag{184}$$

sau

$$E_p = \frac{1}{2} \tau_{ij} \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3. \tag{185}$$

Energia potențială E_p nu depinde de direcția axelor de coordonate, în cazul unui sistem izotrop. Caracterul amorf al structurii de lanțuri și elasticitatea conformațională pot fi atribute favorabile abordării tensoriale a deformabilității modelului idealizat.

4.2.2. Efectele reticulării

Se definește ca *rețea*, sau *latice*, un ansamblu de lanțuri dintr-o structură macromoleculară, legate unul de altul în diverse puncte astfel încît întreaga lor masă să constituie o formațiune moleculară, remarcabilă prin influențele exercitate asupra proprietăților macroscopice ale sistemului considerat. Distribuția punctelor de legătură sau a punților transversale *(cross-links)* este întîmplătoare în sistemul reticulat tridimensional.

Procedeul clasic al reticulării, descoperit în prima jumătate a secolului trecut de Goodyear și independent, de Hancock, care au realizat pentru prima dată vulcanizarea cauciucului natural, rezidă de fapt în încorporarea sulfului în masa cauciucului crud. Condițiile vulcanizării presupun încălzirea unui amestec de cauciuc crud și de pudră de sulf la temperatura de 130°C, astfel încît sulful să difuzeze prin amestecare în masa de cauciuc. Se ajunge astfel la o anumită asociere a atomilor de sulf cu moleculele cauciucului, mai exact la formarea punților covalente (—S—S—) între lanțurile poliizoprenice. Asemenea reticulări, sau vulcanizări, se pot produce pe diverse căi, dependente de proprietățile chimice ale polimerului susceptibil de modificări structurale de acest gen, ca și de natura factorilor reticulanți (formaldehida, tereftalaldehida, dicumil peroxidul, *p*-benzochinona, radiațiile Co^{60}).

Legăturile covalente transversale transmit tensiunile de la lanț la lanț și conferă totodată sistemului o anumită rigiditate care îl face rezistent la curgere. Fiecărui nod de rețea îi revin cîte patru lanțuri elementare; se definește ca *lanț elementar* porțiunea cuprinsă între două legături consecutive.

O rețea din n_L macrolanțuri conține n_l lanțuri elementare, determinate de prezența în structura ei a n_p legături transversale. Se deduce ușor că numărul punților n_p determină aproximativ un număr dublu de lanțuri elementare, adică $n_l \simeq 2n_p$.

În asemenea estimări devine semnificativ numărul $2\,n_L$ al capetelor celor n_L lanțuri macromoleculare, observînd că acestea au o anumită autonomie în raport cu lanțurile elementare, fiind inapte de participare efectivă la transmiterea tensiunilor elastice în rețea.

Starea și caracterizarea unei rețele de lanțuri macromoleculare comportă interpretări termodinamic-statistice, menite să contribuie la elucidarea aspectelor tipice ale înaltei elasticități.

Teoriile statistice țin seama în dezvoltarea lor de efectele reticulării și de întrepătrunderea acestora cu efecte de altă natură. Exprimarea integralei conformației de rețea în concordanță cu expresiile adaptate reticulării,

începînd cu distanța dintre extremitățile lanțului, distribuția entităților repetabile, sumele statistice subordonate integralei definitorii pentru rețeaua reală, constituie, în contextul parametrilor n_l, n_p etc., o problemă teoretico-empirică deosebit de complexă. Teoriile și metodele destinate acestui scop sînt prin unele concluzii și rezultate controversate.

Teoria elaborată în acest sens de W a l l (1943), K u h n și G r u n (1946), H e r m a n s (1947), F l o r y și W a l l (1951), cunoscută în literatura de specialitate ca teoria FWKH, se dovedește mai cuprinzătoare prin generalitatea rezultatelor ei, dealtfel comparabile cu rezultatele decurgînd din aplicarea teoriei lui J a m e s și G u t h (1943).

Integrala conformațională a rețelei din lanțuri cu parametrul r_i specificat se exprimă simplu prin produsul integralelor conformaționale ale lanțului individual:

$$Z_R^{(0)} = \prod_i Z_{r_i}^{n^{(0)}} \tag{186}$$

unde $n^{(0)}$ este numărul lanțurilor de r_i dat, iar Z_{r_i} se exprimă ținînd seama de integrala conformațională a lanțului de lungime dată, cînd, conform (130),

$$W_0(\vec{r})\, d\vec{r} = Z_r\, d\vec{r}/Z$$

și

$$W_0(\vec{r}) = \left(\frac{3}{2\pi\langle r^2\rangle_0}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-3r^2/2\langle r^2\rangle_0\right), \tag{187}$$

încît, în aproximația gaussiană, devine [57]:

$$Z_{r_i} = Z\left(\frac{3}{2\pi\langle r^2\rangle_0}\right)^{3/2} \exp\left(-3r^2/2\langle r^2\rangle_0\right). \tag{188}$$

Deși este greu de precizat care lanțuri au r_i dat, se consideră totuși că toate rețelele posibile se subordonează integralei conformaționale. Numărul modurilor de distribuire a lanțurilor între subgrupele $n^{(0)_i}$ este

$$n_{md} = n_i!/\prod_i n^{(0)_i}, \tag{189}$$

notînd cu n_i numărul lanțurilor care pot forma subgrupele.

Dacă se include expresia numărului modurilor de distribuție din (189) în relația (186) se obține integrala conformațională

$$Z_R^0 = n_i!\,\frac{\prod Z_{r_i}^{n(0)_i}}{\prod n^{(0)_i}!} = Z^{n_i}\, n_i!\,\frac{\prod W_0(r_i)^{n^{(0)_i}}}{\prod n^{(0)_i}!} \tag{190}$$

unde

$$n_i = \sum n_i W(r_i), \tag{191}$$

iar

$$n^{(0)_i} = \sum n_i W_0(r_i). \tag{192}$$

In stare perturbată, cînd rețeaua este supusă unei deformații și se produce o redistribuire a vectorilor $\vec{r_i}$ se impune o nouă integrală conformațională:

$$Z_R = Z^{\Sigma n_i} \cdot (\sum n_i)! \frac{\prod W_0(r_i)^{n_i}}{\prod n_i!}. \tag{193}$$

Efectul densității de reticulare asupra rezistenței mecanice a unui elastomer evidențiază rolul jucat de concentrația punților transversale sau de lungimea lanțurilor elementare în modificarea unor caractere cinetico-structurale ale macrolanțurilor.

Densitatea de reticulare

$$d_r = \frac{n_l}{V} \tag{194}$$

este definită simplu ca raportul dintre numărul n_l al lanțurilor elementare și volumul V al rețelei care le conține, sau ca masa moleculară a lanțului elementar,

$$d_r = \frac{\nu}{V}, \tag{195}$$

cînd se cunoaște numărul ν de moli din volumul V al rețelei; tot așa, dacă se ține seama de raportul dintre densitatea ρ a elastomerului și masa moleculară M_{le} a lanțului elementar, se poate defini densitatea de reticulare, sau gradul reticulării.

Elasticitatea moleculară și flexibilitatea macrolanțului sînt influențate direct de numărul punților transversale care revin într-o rețea unui lanț, constituind un criteriu de reticulare sub denumirea de *coeficient de pontaj*:

$$c_p = d_r \langle P \rangle. \tag{196}$$

Atît gradul de polimerizare $\langle P \rangle$, cît și parametrii c_p și d_r pot fi determinați pe cale experimentală prin diverse metode care duc la rezultate comparabile și convingătoare [27], [58].

Cunoașterea parametrilor caracteristici rețelelor elastomere permite clasificarea lor și explicarea anumitor particularități de comportare fizico-chimică.

Masa moleculară a unui elastomer este afectată chiar și de o reticulare slabă. Solubilitatea unui polimer și comportarea sa în stare de gonflare, sau de îmbibare, sînt influențate de particularitățile de reticulare ale acestuia. Calculul densității de reticulare și confruntarea valorilor reale și măsurate ale parametrilor de reticulare [12] facilitează înțelegerea și corelarea diferitelor efecte implicate în starea și comportarea elastomerilor. Așa, de exemplu, în anumite condiții experimentale, se constată că modulul lui Young este direct proporțional cu gradul reticulării.

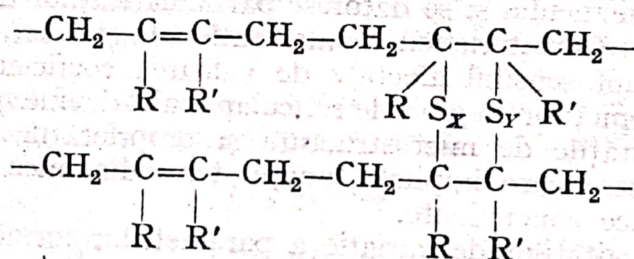
Cu cît este mai mare gradul reticulării, cu atît se micșorează posibilitatea orientării lanțurilor la deformarea elastomerului și devine mai mică rezistența sa mecanică. În timpul etirării unei probe de elastomer (fluaj vîscos), o rețea foarte slabă favorizează exteriorizarea însușirilor elastice, diminuînd alunecarea relativă a macrolanțurilor; învingerea legăturilor dintre atomii de carbon și cei de sulf dintr-o rețea cauciucoasă comportă 66—68 kcal/mol.

Efectele reticulării depind și de așa-numiții *agenți de întărire*, cum sînt negrul de fum care sporește rezistența la tracțiune, la abraziune, rupere etc. a cauciucului, sau sulfatul de bariu, carbonatul de calciu, caolinul, carbonatul de magneziu, cu efect analog.

Reticularea elastomerilor se întrepătrunde cu o serie de procese sau de factori care o influențează favorabil sau dezavantajos; astfel, calitățile specifice ale cauciucului sînt periclitate de acțiunea agresivă a oxigenului, a ozonului, mai ales la lumină. Adaosul de antioxidanți și de pigmenți minerali protejează cauciucul. Procedeele preliminare vulcanizării și anume, amestecarea, plastifierea, formarea etc. cer o anumită acuratețe. Crepul, sub formă de foi afumate, ca materie primă, se frămîntă la cald, trecîndu-se printre cilindrii unui valț, sau printr-un malaxor și, adăugîndu-i-se parafine, vaseline, acizi grași, uleiuri minerale, ca plastifianți, este adus în stare plastică, devenind modelabil și apt să primească anumiți ingredienți. După vulcanizare, prin modelare în forme și matrițe adecvate se obțin profilele și tipodimensiunile anvelopelor sau altor produse, consolidate corespunzător de inserții, ca fire de cord sau armături metalice.

Interesante proprietăți autoranforsante prezintă produșii *heveaplus*, realizați prin grefarea pe cauciuc natural a unor catene secundare de polistiren sau de polimetilmetacrilat.

Diverșii substituenți limitrofi legăturilor pontale dintre lanțurile unor sisteme polimere influențează, de asemenea, efectele reticulării, ameliorînd sensibil calitățile lor elastice:



Grupele fenilice, de exemplu, asigură prin prezența lor în cauciucurile siliconice de tip $\in Si-R-Si \ni$ cea mai mare stabilitate în raport cu alți radicali organici, susceptibili de a fi fixați în lanțul siloxanic. Structurile siloxanice lineare nereticulate și cu substituenți metilici dau uleiuri.

Imposibilitatea reticulării lanțurilor cu caracter parafinic ale poliizobutilenelor face din acestea elastomeri de factură inferioară, atîta vreme cît nu sînt implicați în compoziții plastice, cărora le conferă suplețe și ductilitate; poliizobutilena în amestec cu cauciucul dă un elastomer cu rezistență sporită la căldură, la acizi și la oxidare.

Copolimerizarea izobutilenei cu o cantitate mică de izopren sau de butadienă duce la introducerea în lanț a unor legături duble și astfel, este favorizată vulcanizarea cu sulf a elastomerilor de tip butil-cauciuc, numiți GRI și ranforsați cu circa 2% de izopren. Acești elastomeri rezistă relativ bine la acțiunea unor solvenți oxigenați sau chiar clorați, ca dicloretanul, dar se gonflează ușor în prezența lor, cu afectarea rețelei. Se menționează, de asemenea, că asemenea elastomeri sînt mai rezistenți la umiditate decît cauciucul natural, fiind superiori acestuia și în privința impermeabilității la

gaze. Așa se explică folosirea lor cu predilecție la confecționarea camerelor cu aer ale pneumaticelor de autovehicule, sau de avion. O peliculă de elastomeri de acest gen, depusă în interiorul anvelopelor de cauciuc, elimină folosirea camerelor cu aer.

4.3. Proprietățile de rețea ale elastomerilor

Un calcul simplu poate demonstra cum se repercutează prezența legăturilor transversale aferente unui macrolanț, la nivelul proprietăților macroscopice ale elastomerilor reticulați. Astfel, se poate constata că deformația elastică a cauciucului ar putea atinge valori și mai mari decît cele semnalate în diverse circumstanțe.

Se știe, de exemplu, că macromolecula de cauciuc natural, cu $M \simeq 3 \cdot 10^5$ și $M_0 = 68$, conține circa 4 400 de unități izoprenice în lanț. Numărul legăturilor C—C este de $4\,400 \times 3 = 13\,200$, încît lungimea de contur a unui asemenea lanț este $L = 13\,000\ l$, dacă l este lungimea unei legături. Asimilînd macromolecula considerată cu un lanț parafinic cu $\theta = 109°30'$, se deduce că $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ este echivalent cu $162\ l$. Rezultă de aici că limita extensibilității macrolanțului de cauciuc natural poate fi exprimată prin relația simplă $(13\,200-162) : 162 = 80$. În realitate, se admite doar o extensibilitate de circa patru ori mai mică la scara macrolanțului și ceva mai mică în condițiile alungirii unei probe.

Evident că diferențele de acest fel se răsfrîng asupra proprietăților fizico-structurale ale cauciucului și se datoresc particularităților de rețea ale structurilor elastomere. Caracteristicile conformaționale și cinetico-moleculare ale macrolanțurilor sînt sensibil afectate de valoarea coeficientului de pontaj.

În cazul elastomerilor cu grad de reticulare mic devine posibilă corelarea dintre particularitățile de microstructură și proprietățile macroscopice, în cadrul unor procese care implică funcții termodinamice caracteristice și bilanțuri energetice concludente.

Examinarea legităților de variație a parametrilor termodinamici în procesul deformației înalt elastice permite aprofundarea mecanismelor de manifestare a proprietăților de rețea specifice elastomerilor. Într-un asemenea context, este necesar să se țină seama că deformabilitatea înalt elastică poate fi investigată cu maximum de eficiență și posibilități de generalizare pornind de la sisteme elastomere caracterizate de rețele tridimensionale cu densitate de reticulare slabă.

Se consideră că punțile de legătură aferente unui lanț macromolecular au o distribuție gaussiană de-a lungul acestuia și că deformațiile sînt astfel alese, încît același caracter să se păstreze și datorită creșterii nu prea mari a distanțelor dintre punți. Este știut că pentru a schimba starea cuantică a unei molecule mari trebuie o energie mult mai mică decît aceea necesară pentru a produce asemenea modificări la nivelul unui atom și că din acest punct de vedere, sistemele elastomere reticulate nu comportă abordări cuantice atît timp cît microdeformabilitatea la scară atomo-moleculară exclude bilanțurile energetice .prea importante.

În orice caz, mișcarea de ansamblu și deformabilitatea macrolanțului într-o rețea elastomeră nu pot fi deplin înțelese pînă nu sînt bine cunoscute legitățile mișcării segmentelor de lanț sau ale lanțurilor elementare. Una dintre problemele deformării rețelei constă în stabilirea unei relații între forța care are drept efect extensia macrolanțului și extensibilitatea acestuia; în acest caz, modelele de molecule elastice se dovedesc utile și în explicarea

efectelor termoelastice. Astfel, modelul molecular care redă mişcarea unei corzi de sărit *(skipping-rope)*, aflat la baza teoriei lui Griffith, permite să se atribuie elasticitatea, energiei termice a moleculelor sau a atomilor din acestea, afirmîndu-se în baza sa că forţa de reacţie elastică la extensie constantă este proporţională cu temperatura absolută T. În acest mod de a privi legătura dintre forţa elastică şi energia termică a moleculelor se află chiar originea cinetică a elasticităţii, opusă caracterului static relevat de teoria clasică a elasticităţii. Toate efectele asociate energiei cinetice atomo-moleculare, decurgînd din natura elastică a interacţiunilor moleculare, depind de T în aceeaşi manieră.

Teoria cinetică elementară a gazului monoatomic demonstrează că la temperatura T(K), energia cinetică medie revenind unei molecule este $\frac{3}{2} RT/N_A$, ştiind că R reprezintă constanta universală a gazelor pentru un mol, iar N_A constituie numărul de molecule dintr-un mol; cum R/N_A este constanta lui Boltzmann k, se mai scrie şi $\frac{3}{2} kT$ [59].

Similitudinea proprietăţilor gazelor şi elastomerilor în procesele de deformabilitate, care le apropie în anumite limite, permite să se considere că macrolanţurile elastomerilor tensionaţi sînt constituite din atomi a căror mişcare şi energie cinetică implică temperatura, ca şi la gazul monoatomic [14].

Efectul termic pozitiv al cauciucului la alungire se explică prin intensificarea mişcării moleculare pe baza lucrului efectuat.

Tensiunea produsă într-un lanţ macromolecular şi explicată prin creşterea intensităţii mişcării atomilor şi moleculelor are tendinţa de a apropia capetele lanţului, de a-i imprima acestuia o conformaţie răsucită, proprie stării sale neperturbate.

În teoria statistică, forţa elastică f se arată că depinde de distanţa r dintre extremităţile lanţului, la temperatura T, după o relaţie de forma

$$f = 2kTb^2r \tag{197}$$

unde $b^2 = 3/2\, nl^2$; se observă că raportul dintre energia cinetică a unei molecule de gaz la temperatura T şi echivalenta acesteia în analogia făcută, adică forţa elastică f, este afectat de un coeficient 1/2 cînd $\langle r^2 \rangle^{1/2} = nl^2$. Într-o asemenea comparaţie trebuie să se ţină seama şi de dimensionalitatea mărimilor raportate, admiţînd că forţa elastică deplasează cu unitatea de lungime o extremitate a lanţului, cealaltă fiind fixă.

Forţa elastică moleculară trebuie privită ca o medie, dacă se consideră fluctuaţiile de la un moment la altul, ca urmare a ciocnirilor moleculelor lanţului sau contactărilor întîmplătoare ale lanţurilor flexibile şi mobile prin lanţurile elementare participante la mişcarea microbrowniană.

Pentru o valoare dată a distanţei dintre extremităţile lanţului deformabil elastic, forţa de răspuns elastic a macromoleculei este proporţională cu temperatura T (fig. 39).

Deformarea unei reţele poate fi ilustrată elocvent urmărind starea înainte şi după modificarea orientării celor patru lanţuri elementare convergente într-un nod de reţea (fig. 40).

Aplicarea unei forţe f_a distorsionează elementul de reţea în sensul unei alungiri concomitente cu o contractare transversală (b) astfel încît apare problema stabilirii unei relaţii între forţa deformantă şi extensia $\lambda = l_x/l_0$. În acest sens, se consideră fiecare lanţ elementar ca un resort capabil de elas-

ticitate hookeeană. Modificările în lungime şi direcţie ale resoartelor imaginate concordă cu acţiunea deformantă din elastomer, atît ca direcţie cît şi ca intensitate. Se pot stabili unele corespondenţe între poziţiile punctelor de joncţiune corespunzătoare stărilor (*a*) şi (*b*). De asemenea, pot fi comparate lungimile lanţurilor elementare în cele două stări.

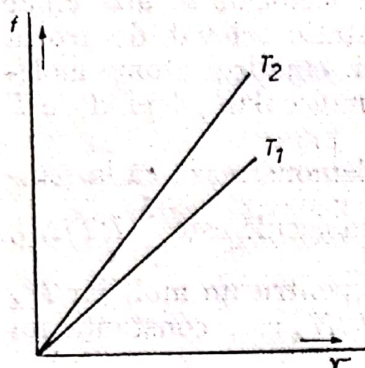


Fig. 39. Dependenţa forţei elastice moleculare de temperatură ($T_1 < T_2$).

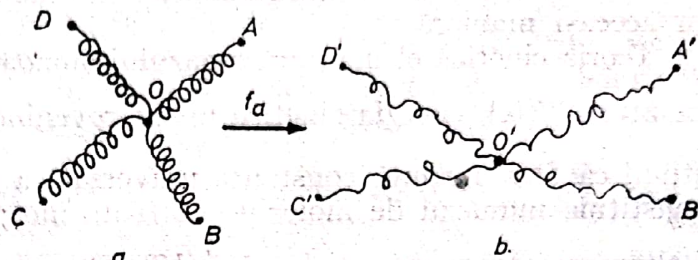


Fig. 40. Deformarea unui element de reţea: a — *stare netensionată*, b — *stare tensionată*.

Relaţia teoretică finală între forţa care acţionează pe unitatea de arie a secţiunii transversale iniţiale a probei elastomere deformate şi raportul extensiei λ are forma

$$f = G(\lambda - 1/\lambda) \tag{198}$$

unde *G* are atributele modulului de forfecare, fiind o constantă elastică, determinată de concentraţia elementelor de reţea considerate. În aceste condiţii, deformarea elastică de forfecare, caracterizată de modulul

$$G = d_r kT\,, \tag{199}$$

rămîne proporţională cu *T*, dar şi cu densitatea de reticulare d_r. Se poate afirma astfel că fiecare element de reţea adăugat produce o scontată creştere a valorii modulului *G*. Totuşi, încîlcirea lanţurilor şi dispersarea statistică a nodurilor într-o reţea reală nu permite o strictă dependenţă lineară între *G* şi cantitatea, inclusă în sistem, de agent de reticulare, mai ales la începutul procesului.

4.3.1. Aproximaţii şi precizări în teoria reţelei

Teoria lui K u h n [21] a atras după sine o serie de metode destinate rezolvării problemelor decurgînd din conceptul reticulării polimerilor. Aceste metode [60], [28], [61], [62], [63] au contribuit la consolidarea teoriei reţelei datorită unor rezultate convergente, deşi controversele nu au lipsit în formulările diferiţilor specialişti angrenaţi în abordarea problemelor respective.

T r e l o a r preluînd şi dezvoltînd teoria reţelei lui Kuhn, admite că toate lanţurile elementare au aceeaşi lungime de contur, dar nu consideră că volumul se schimbă prin deformarea sistemului reticulat, încît deformarea să fie afină; distribuţia lungimii *r* a lanţurilor nedeformate este de tip gaussian, după ambii.

J a m e s şi G u t h [60] demonstrează că nodurile reţelei nu pot fi considerate fixe ca în modelul lui Kuhn, atribuindu-le capacitatea de a

participa la mişcarea microbrowniană ca şi lanţurile elementare. Doar nodurile de la suprafaţa cauciucului considerat pot fi stabile. După ei, fluctuaţiile poziţionale ale nodurilor tetrafuncţionale sînt descrise de funcţii de probabilitate de tip Gauss. În medie, fluctuaţia unui nod de reţea nu depinde de mărimea deformaţiei. Se mai consideră, de asemenea, că forţa de interacţiune a două noduri vecine este cea corespunzătoare fixării nodurilor în cele mai probabile poziţii. Lanţurile elementare prezintă în reţea o elasticitate proporţională cu lungimea lor şi ca urmare, dacă reţeaua este supusă unei deformaţii omogene, atunci poziţia medie a nodurilor se deplasează ca şi cînd ar fi incluse într-un mediu elastic de tip Hooke. Forţele de răspuns ale reţelei nu depind de libertatea de mişcare a nodurilor, sau de fixarea lor în cele mai probabile poziţii.

Atît teoria lui Kuhn, cît şi teoria James şi Guth, conţin rezultate finale care ilustrează valabilitatea lor îndeosebi prin generalizările permise. Astfel, modulul de forfecare se exprimă sub forma mai cuprinzătoare

$$G = kT \sum_i n_i \lambda_i \tag{200}$$

unde n_i indică numărul entităţilor statistice din lanţul i, iar λ_i redă raportul dintre distanţa medie nedeformată a extremităţilor lanţului i şi lungimea sa totală.

Particularităţile structurii reţelei pot fi exprimate [64] şi sub forma care indică prin coeficientul γ acest lucru:

$$G = \gamma d_r kT = \frac{\gamma \rho RT}{M_{1e}}. \tag{201}$$

Formarea reţelei polimerului de densitate ρ şi lanţ elementar de masă moleculară M_{1e} presupune un modul de forfecare G apt să ilustreze modificarea caracterului distribuţiei lanţurilor faţă de G din relaţia (199).

Considerarea grosimii sau lărgimii lanţului pe lîngă lungimea lui r şi implicaţiile acestor factori sterici, ignoraţi de obicei, duce la o relaţie

$$G = \frac{7}{3} d_r kT \tag{202}$$

care supraliciteează factorul γ; Kuhn încearcă să justifice această valoare incluzînd printre factorii sterici şi influenţa unor noduri parazite, de genul defectelor reţelei spaţiale indicate de Flory.

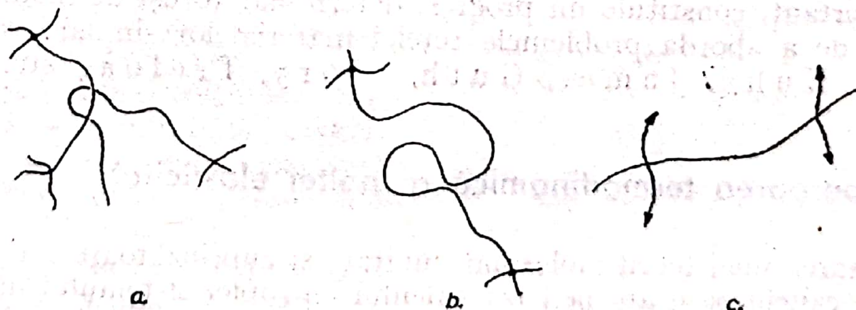


Fig. 41. Defectele reţelei spaţiale.

În interpretarea dată de Flory comportării reţelei reale faţă de un model idealizat, cu mulţi parametri de regularitate, apar trei tipuri de defecte (fig. 41).

Defectul schematizat prin (*a*) constă în împletirea macrolanţurilor, care influenţează reţeaua aproape ca şi legăturile chimice transversale. Tipul (*b*) se caracterizează prin atingerea părţilor aceluiaşi lanţ într-un punct al său, cu formarea unei bucle închise. Ultimul tip de defecte (*c*) provine din lanţurile care sînt prinse în reţea doar printr-un singur capăt. Segmentele de cap ale lanţurilor nu sînt, în interpretarea lui Flory, elemente ale scheletului reţelei.

Flory consideră că din n molecule se poate realiza o structură de $n-1$ legături intermoleculare, fără nici o buclă închisă; orice legături transversale în plus ar trebui să ducă la formarea de punţi şi deci, de celule de reţea. Fiecărei asemenea punţi suplimentare îi corespunde o buclă sau două celule.

Notînd cu $\frac{1}{2}\nu_0$ numărul total al legăturilor transversale şi cu $\frac{1}{2}\nu$ numărul efectiv al legăturilor care formează reţeaua, se poate scrie, înlocuind pe $n-1$ cu n:

$$\frac{1}{2}\nu = \frac{1}{2}\nu_0 - n. \tag{203}$$

Se constată că numărul lanţurilor efective este de două ori mai mare, adică:

$$\nu = \nu_0\left(1 - \frac{2n}{\nu_0}\right) = \nu_0\left(1 - \frac{2M_{l0}}{M}\right), \tag{204}$$

unde M este masa moleculară a polimerului şi M_{l0} — masa moleculară medie a lanţului cu segment terminal. Concluzia trasă din relaţia (204) apare valabilă numai atunci cînd numărul legăturilor transversale este destul de mare ca toate moleculele să fie legate reciproc într-o structură.

Influenţa celorlalte tipuri de defecte este înglobată de Flory într-un factor g, încît expresia finală a modulului G devine:

$$G = g\frac{\rho RT}{M_{l0}}\left(1 - \frac{2M_{l0}}{M}\right). \tag{205}$$

Exprimarea modulului de forfecare G cu ajutorul unor parametri moleculari importanţi constituie un progres, determinat totuşi de modul original şi eficient de a aborda problemele reţelei materialelor similare cauciucului de către W. Kuhn, James, Guth, Flory, Treloar etc.

4.4. Abordarea termodinamică a înaltei elasticităţi

Dezvoltarea unei teorii moleculare unitare şi cuprinzătoare asupra înaltei elasticităţi cauciucoase are la bază calculul entropiei sistemului macromolecular, pornind de la relaţia lui Boltzmann aplicabilă fiecărei entităţi structurale, fundamentală pentru sistem.

Evaluarea deformaţiei şi a efectelor acesteia la nivelul volumului elementar, sau al macromoleculei, ca sistem cooperativ unidimensional comportă reţinerea acelor modele moleculare de structuri susceptibile încadrării în clasa

elastomerilor. Modelele consacrate în acest scop trebuie să permită calculul probabilității termodinamice de existență a unei stări elastomere, deformate sau nedeformate.

Se știe că pentru asemenea sisteme, probabilitatea termodinamică nu poate fi evaluată decît cu aproximația unei constante aditive, dat fiind că nu pot fi luate în considerație, la un moment dat, toate interdependențele concurente la determinarea unei stări sau a alteia.

Așa cum s-a văzut, într-o primă etapă s-a procedat la elaborarea unei teorii statistice convenabile lanțului macromolecular, izolat de orice acțiune a lanțurilor similare din sistemul dat.

În a doua etapă se pune problema abordării termodinamic-statistice a unei rețele de macrolanțuri, caracteristice pentru un sistem elastomer. În aceste condiții, modelul ales trebuie să satisfacă cerințele relevării particularităților structurale ale lanțului și să exprime gradele de libertate conformațională ale acestuia.

Modalitățile de abordare a acestor probleme, propuse în special de James și Guth [60], [19], au fost reluate simplificat și concludent de Treloar [1] și alții. Analiza efectuată în acest domeniu are la bază postulate enunțate elocvent pentru a preciza originea fizică a proprietăților rețelei elastomere.

4.4.1. Caracteristicile energetice și entropice ale deformației înalt elastice

Problema variației tensiunii elastice cu temperatura ocupă un loc primordial în preocupările menite să ducă la elucidarea din punct de vedere teoretic a mecanismului elasticității cauciucoase. Meyer și Ferry [66] au meritul de a fi abordat printre primii cu bune rezultate experimentale problema stabilirii celor mai corespunzătoare caracteristici între rezultatele teoretice și datele de laborator.

În teoria cinetică elaborată inedit de Meyer este evidențiată dependența elasticității cauciucului în primul rînd de entropie și natura particulară a dependenței tensiunii de temperatură, spre deosebire de solidele hookeene în care deformabilitatea se leagă prioritar de variația energiei interne a sistemului dat.

În figura 42 sînt redate diagramele ilustrînd variația efortului unitar de întindere a unor probe de cauciuc vulcanizat, în condiții de menținere a lungimii probei, cînd se modifică temperatura [66].

Se observă că în condiții de reproductibilitate a rezultatelor experimentale, la alungiri mari, tensiunea crește cu temperatura, descrescînd la alungiri mai mici.

Explicarea sensului fizic presupus de aceste fenomene comportă examinarea relațiilor termodinamice esențiale între forță, lungime și temperatură, pe de o parte, iar, pe de altă parte, mărimile termodinamice entropie și energie internă.

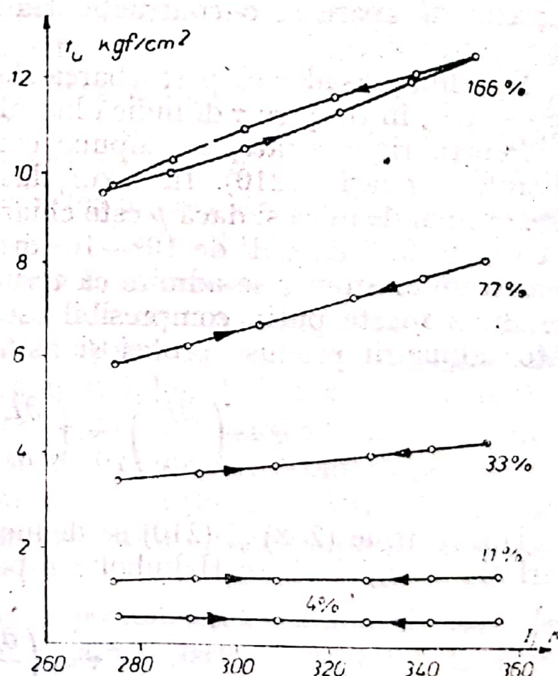


Fig. 42. Curbe experimentale reprezentînd dependența forței de alungire de temperatura absolută, la lungime constantă.

Producerea unei deformaţii într-un material elastic comportă efectuarea unui lucru mecanic. Dacă deformaţia este reversibilă, lucrul efectuat se regăseşte ca variaţie a energiei interne a sistemului material, care reuneşte schimburile de căldură aferente deformaţiei şi lucrului. Avînd în vedere primul principiu al termodinamicii se scrie:

$$\mathrm{d}E = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}L_m, \tag{206}$$

luînd în consideraţie variaţiile infinitezimale ale energiei interne E, ale căldurii Q şi lucrului mecanic L_m.

Dacă se ţine seama şi de principiul al doilea, prin care se exprimă variaţia entropiei $\mathrm{d}S$ în orice proces reversibil, relaţia (206) devine

$$\mathrm{d}E = T\,\mathrm{d}S + \mathrm{d}L_m. \tag{207}$$

Se apreciază astfel că deformaţia se produce convenabil pentru ca procesul să poată fi considerat reversibil.

Atunci cînd alungirea unei probe se efectuează în condiţii de echilibru şi la temperatură constantă, se impune relaţia:

$$\mathrm{d}L_m = \mathrm{d}F, \tag{208}$$

care evidenţiază, în acest caz, identitatea lucrului mecanic cu energia liberă Helmholtz:

$$F = E - TS\,. \tag{209}$$

În baza precizărilor necesare cu privire la condiţiile concrete ale deformării probei elastice se scrie

$$\mathrm{d}L_m = \tau\,\mathrm{d}l - p\,\mathrm{d}V, \tag{210}$$

ştiind că dacă o solicitare τ se aplică izoterm şi reversibil probei, odată cu variaţia $\mathrm{d}l$ apare şi o contracţie transversală $-p$ care determină variaţia de volum $\mathrm{d}V$.

Se admite aşadar că perturbarea slabă a echilibrului sistemului este redată de $-p\,\mathrm{d}V$, în timp ce $\tau\,\mathrm{d}l$ indică lucrul elementar al forţei deformante.

Pentru rigurozitate, se impune considerarea ambilor termeni din partea dreaptă a relaţiei (210). În cazul elastomerilor însă, variaţia volumului $\mathrm{d}V$ este extrem de mică şi dacă p este chiar presiunea atmosferică, atunci termenul $p\,\mathrm{d}V$ este faţă de $\tau\,\mathrm{d}l$ de 10^3—10^4 ori mai mic. Deci, în primă aproximaţie, pentru un elastomer se admite că termenul aferent variaţiei volumului materialului foarte puţin compresibil este neglijabil în raport cu cel corespunzător alungirii produse probei şi astfel, se scrie:

$$\tau = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T. \tag{211}$$

Din relaţiile (208) şi (210) se deduce că tensiunea din probă este egală cu variaţia energiei libere Helmholtz raportată la unitatea de alungire:

$$\tau = \left(\frac{\partial L_m}{\partial l}\right)_T, \tag{212}$$

considerînd F substituibil cu L_m, cînd $p = 0$.

Cu ajutorul reprezentării diagramatice din figura 43 se poate explica mai bine sensul relației (212). Se urmărește astfel dependența energiei libere a mediului continuu deformabil de lungimea probei alungite. Starea normală, netensionată, este aceea pentru care energia liberă are o valoare minimă, adică:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T = 0, \quad \text{cînd } l = l_0. \tag{213}$$

Se disting două cazuri și anume, cînd l este mai mare decît l_0 și $\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T > 0$, sau cînd $l < l_0$ și variația precedentă devine o contracție și este negativă.

Relația (212) se poate pune sub forma

$$\tau = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial l^2}\right)_T (l - l_0) \tag{214}$$

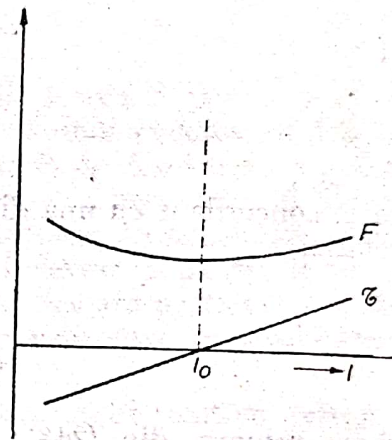


Fig. 43. Dependența mărimilor F și τ de lungimea probei.

în cazul unor tensiuni mici, cînd τ poate fi considerat funcție lineară de deformație, avînd ca factor de proporționalitate modulul lui Young, determinat prin curbura curbei energiei libere. Se știe că la deformații mari, dependența tensiune-deformație nu mai este în general lineară, așa cum se constată pentru cauciuc.

În relația (211) care pune în evidență, prin cei doi termeni din membrul drept, cele două cauze de natură diferită ale procesului deformării, este de fapt corelată, ca și în relația (214), reacția intimă a materialului prin constanta elastică și manifestarea macroscopică prin alungirea propriu-zisă. Semnificația primului termen, subliniată adesea prin referiri doar la variația energiei interne ca urmare a modificării distanțelor dintre anumiți atomi constitutivi ai unui segment de lanț ca și a distanțelor dintre molecule vecine, are unele implicații, în cazul structurilor de lanț elastomere, și la nivelul exteriorizării deformației. Spre deosebire de elasticitatea unui cristal, în care singura modificare de structură la scară moleculară se identifică cu un proces omotetic, elasticitatea înaltă a unui elastomer nu lasă neschimbate pozițiile, distanțele, orientările reciproce ale entităților structurale remarcabile. Între cele două cauze ale deformării există totuși o legătură introdusă de modificarea gradului de ordine sau dezordine în intimitatea materialului. Trecerea de la o probabilitate de stare moleculară, aferentă gradului de dezordine anterior deformării, la probabilitatea termodinamică a stării deformate conferă termenului variației entropice prioritate în conjunctura menționată. Variația formei elastomerului în condiții cvasiizocore implică totuși temperatura într-o manieră proprie.

Diferențiind ecuația (209) se ajunge la posibilitatea examinării variației necondiționate a funcțiilor termodinamice caracteristice procesului de alungire a probei elastomere considerate:

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}E - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T. \tag{215}$$

Din relațiile (209) și (212) rezultă:

$$dE = \tau\, dl + T\, dS \tag{216}$$

care confruntată cu (215) dă:

$$dF = \tau\, dl - S\, dT. \tag{217}$$

De aici se ajunge la derivatele parțiale:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T = \tau$$

și

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l = -S \tag{218}$$

care, concordant cu una din proprietățile derivatelor parțiale, permit scrierea relației

$$\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T \tag{219}$$

și ca urmare, din (218):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l. \tag{220}$$

Ultima relație prezintă un deosebit interes, deoarece introduce în calcule așa-numitul *coeficient de temperatură al tensiunii*, exprimat prin variația entropiei pe unitatea de alungire la $T =$ constant.

Coeficientul menționat

$$\alpha_T = \left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_l, \tag{221}$$

inclus corespunzător în relația (211), conduce la următoarea formă a acesteia

$$\left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T = \tau - \alpha_T T, \tag{222}$$

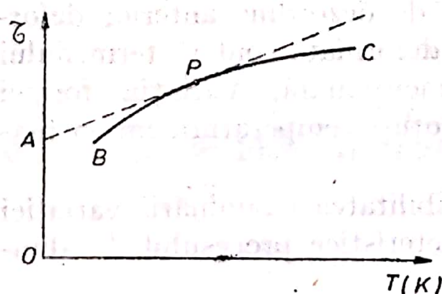


Fig. 44. Coeficientul de temperatură în dependența $\tau(T)$ la $l =$ ct.

importantă ca suport teoretic în confruntarea cu experiența.

Datele experimentale obținute măsurînd diferitele valori ale tensiunii în condiții de echilibru, la lungime constantă și la diferite temperaturi, ajută determinarea atît a variației energiei interne, cît a entropiei la deformare. În figura 44 este reprezentată

dependența tensiunii τ de temperatură într-o probă elastomeră de lungime constantă. Panta curbei în punctul P dă coeficientul α_T, conform ecuației (220). Acest coeficient exprimă entropia specifică unității de alungire, care în alt punct de pe curba $\tau(T)$, adică la altă temperatură, are altă valoare. Segmentul OA de pe axa ordonatelor ($T = 0$) redă chiar variația energiei interne (222) pe unitatea de alungire, la temperatura $T =$ ct.

În general, o asemenea reprezentare grafică dă indicații directe privind variația funcțiilor termodinamice caracteristice E și S, ilustrînd totodată importanța practică a coeficientului α_T.

Dependențele lineare obținute de Meyer și Ferry [66] și redate în figura 42 arată că variațiile specifice energetice și entropice nu depind de temperatură.

4.4.2. Inversia termoelastică

Principiul analizei întreprinse de Meyer și Ferry pentru a evalua contribuțiile energetice și entropice la deformarea unui cauciuc cu 8% sulf a fost aplicat în anul 1942 cu rezultate remarcabile de Anthony, Caston și Guth [67]. Lucrînd cu acuratețe și la extensii nu prea mari (fig. 45), ei au pus în evidență așa-numitul *punct de inversie termoelastică*. Pentru raporturi de extensie în jur de 10% se constată o inversare a pantei de variație a forței de alungire f_a cu temperatura T. Această valoare particulară a alungirii relative, semnalată de Meyer și Ferry, constituie punctul inversiei termoelastice.

Se remarcă în acest cadru experimental că la alungiri relative extrem de slabe, răspunsul cauciucurilor vulcanizate este condiționat în aceeași măsură de dilatarea termică; aceasta, cînd crește temperatura, determină o diminuare a tensiunii, superioară creșterii componentei corespunzătoare.

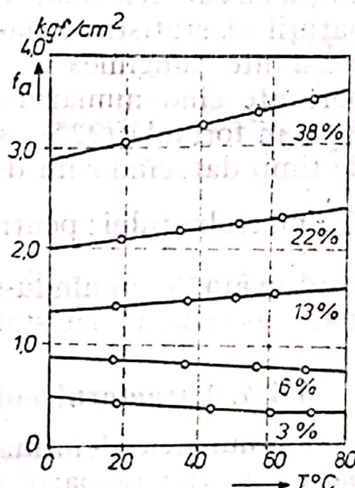


Fig. 45. Inversia termoelastică.

Gee [68] a arătat, în baza unei analize termodinamice și experimentale a fenomenului inversiei termoelastice, că este mai bine să se considere riguros variația forței cu temperatura la alungire constantă decît la lungime constantă; el avea în vedere faptul că alungirea relativă poate fi măsurată în raport cu lungimea epruvetei nesolicitate la fiecare temperatură a experienței. Aplicarea acestei metode pînă la alungiri relative de peste 100% demonstrează că variațiile slabe ale energiei interne, asociate unei deformații izoterme, se datoresc: o parte, schimbărilor de volum prin contractarea probei, iar cealaltă, variațiilor nivelelor de energie asociate stărilor de orientare diferite. Cu toate acestea, natura entropică, ilustrată pregnant în deformabilitatea elastomerilor, comportă încă elucidarea mecanismelor moleculare ale deformării, responsabile de o asemenea comportare.

În această privință devin interesante calculele entropiei lanțului, rețelei etc.

4.4.3. Entropia unui lanț

Calculul entropiei unui lanț de conformație parțial definită parametric se efectuează pornind de la relația lui Boltzmann.

Densitatea de probabilitate $W(x, y, z)$ ca un lanţ să aibă o extremitate fixată prin coordonatele x, y şi z, independentă fiind de orientarea vectorului ataşat distanţei r dintre extremităţi, prezintă un interes particular în exprimarea entropiei, în virtutea axiomei lui Boltzmann.

Se afirmă astfel că la echilibru, diferitele stări posibile sînt echiprobabile şi că probabilitatea termodinamică a unei asemenea stări este proporţională cu probabilitatea de existenţă a acestei stări. În consecinţă, entropia s a unui lanţ se exprimă:

$$s = k \log W(x, y, z) \cdot \Delta x \Delta y \Delta z \tag{223}$$

sau

$$s = \text{const.} - kb^2 r^2, \tag{224}$$

indicînd dependenţa constantei aditive de mărimea volumului $\Delta x \; \Delta y \; \Delta z$ afectat extremităţii fixe a lanţului; mărimile care intervin au semnificaţia din relaţia forţei elastice sau a tensiunii unui lanţ, definită şi sub forma

$$f = -T \frac{\partial s}{\partial r} = 2kTb^2 r. \tag{225}$$

Entropia este maximă atunci cînd capetele lanţului coincid ($r = 0$) şi se micşorează treptat cînd r creşte. Macrolanţul datorează entropia mulţimii conformaţiilor sale şi nu faptului că ar avea o anumită conformaţie; $s = k \ln \Omega$, dacă Ω reprezintă numărul conformaţiilor posibile. Tensiunea în lanţul cu capetele fixate este influenţată de fluctuaţiile mişcării termice datorită naturii ei statistice; dacă macromolecula este supusă acţiunii unei tensiuni constante, lungimea ei r fluctuează, dar aceste fluctuaţii sînt mai puţin importante cînd numărul entităţilor repetabile din lanţ este relativ mare. De fapt, în formula (225) este redată mărimea medie a tensiunii într-un interval de timp dat, cînd r nu depăşeşte aproximativ o treime din lungimea de contur L a macrolanţului; pentru valori $r > \frac{L}{3}$, aproximaţia gaussiană devine treptat neadecvată, impunîndu-se găsirea unei funcţii de distribuţie mai riguroase, mai concordantă cu starea lanţului întins.

4.4.4. Caracterul entropic al potenţialului elastic

Examinarea deformaţiei omogene macroscopice a elastomerilor are la bază cele trei rapoarte de extensie principală, după direcţiile triortogonale convenabil alese în volumul elementar supus afin deformării; în condiţiile unei deformaţii convenabil alese, cubul iniţial devine un paralelipiped de laturi x, y şi z.

Extensiile principale, în general, cînd se ajunge prin alungire de la x, y, z la x', y', respectiv z', se exprimă simplu prin relaţiile:

$$x' = \lambda_1 x, \quad y' = \lambda_2 y, \quad z' = \lambda_3 z, \tag{226}$$

valabile cînd deformaţia este afină şi axele sistemelor de referinţă pentru cele două stări distincte coincid cu direcţiile principale ale deformaţiei.

Se admite, în limitele teoriei deformației înalt elastice, că numărul lanțurilor în stare nedeformată, care au proiecția distanței dintre extremități în domeniul dx, dy și dz, poate fi exprimat prin relația

$$\mathrm{d}N = N\left(\frac{b^3}{\pi^{3/2}}\right) \exp\left[-b^2(x^2+y^2+z^2)\right] \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z. \qquad (227)$$

Avînd în vedere expresia adecvată a entropiei fiecărui lanț în stare nedeformată

$$s_0 = c - kb^2\,(x^2+y^2+z^2), \qquad (228)$$

se poate scrie o relație pentru entropia totală S_0 a acestor lanțuri nedeformate:

$$S_0 = \int s_0 \mathrm{d}N = \frac{Nb^3}{\pi^{3/2}} \iiint_{-\infty}^{+\infty} [c - kb^2\,(x^2+y^2+z^2)] \exp\,[-b^2(x^2+y^2+z^2)]\ \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z. \qquad (229)$$

Deși aparent complicată, această integrală se rezolvă ușor, ajungîndu-se la relația simplă:

$$S_0 = N\left(c - \frac{3k}{2}\right). \qquad (230)$$

Ca urmare a deformației produse, fiecare lanț din cele dN va suferi o variație a proiecției distanței dintre extremitățile sale, concordantă cu transformările (226) și astfel, entropia unui lanț în stare deformată devine:

$$s = c - kb^2\,(\lambda_1^2 x^2 + \lambda_2^2 y^2 + \lambda_3^2 z^2). \qquad (231)$$

Ca și mai înainte, în această nouă stare, se impune exprimarea entropiei totale corespunzătoare stării deformate a lanțurilor:

$$S = \int s\ \mathrm{d}N = \frac{Nb^3}{\pi^{3/2}} \iiint_{-\infty}^{+\infty} [c - kb^2(\lambda_1^2 x^2 + \lambda_2^2 y^2 + \lambda_3^2 z^2)] \exp[-b^2(x^2+y^2+z^2)]\ \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z \qquad (232)$$

sau, după efectuarea calculelor

$$S = N\left[c - \frac{1}{2} k\,(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)\right]. \qquad (233)$$

În etapa imediat următoare, apare necesitatea exprimării variației entropiei între stările deformată și nedeformată și acest lucru se face recurgînd la relațiile (229) și (233), după cum urmează:

$$\Delta S = S - S_0 = -\frac{1}{2} Nk\,(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3). \qquad (234)$$

Lucrul deformației sau potențialul elastic în unitatea de volum se exprimă în termenii deja cunoscuți și corelați mai înainte prin relația:

$$L_E = \frac{1}{2} Nk\, T(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \tag{235}$$

sau

$$L_E = \frac{1}{2} G\, (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3). \tag{236}$$

Ultima relație este fundamentală prin caracterul restrîns și totuși ilustrativ al redării (doar prin intermediul unor parametri macroscopici, cum sînt modulul forfecării G și extensiile principale λ) comportării elastice gaussiene a elastomerilor.

Potențialul elastic este proporțional cu temperatura și acest lucru rezultă din considerentele anterioare stabilirii relației (236).

Treloar [62] evidențiază, de asemenea, ca semnificative pentru acest domeniu de preocupări, relațiile existente între extensiile principale și *tensiunile principale* τ_i $(i = 1, 2, 3)$, proprii sistemelor elastomere, deformabile în limite gaussiene:

$$\left.\begin{aligned} \tau_1 - \tau_2 &= G\,(\lambda_1^2 - \lambda_2^2), \\ \tau_2 - \tau_3 &= G\,(\lambda_2^2 - \lambda_3^2). \end{aligned}\right\} \tag{237}$$

Tensiunile principale se determină cu o precizie pînă la constanta arbitrară impusă de invarianța volumului elastomerului deformat, incompresibil în accepțiunea comprimării hidrostatice, introdusă prin presiunea p:

$$\tau_1 = G\lambda_1^2 + p, \quad \tau_2 = G\lambda_2^2 + p, \quad \tau_3 = G\lambda_3^2 + p. \tag{238}$$

Gradul nedeterminării intervenției parametrului p se reduce grație cunoașterii uneia sau mai multora dintre elementele principale ale deformației, astfel încît ecuațiile generale (237) să nu admită decît soluții unice. În cazul alungirii simple, concomitentă cu contracția transversală care face necesară considerarea coeficientului lui Poisson, notînd λ_1 cu α și observînd că $\lambda_2 = \lambda_3 = \alpha^{-1/2}$ se deduce

$$\tau_1 - \tau_3 = \alpha f_u = G\left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha}\right) \tag{239}$$

sau

$$f_u = G\left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right), \tag{240}$$

unde f_u reprezintă, ca în relațiile similare anterioare, efortul unitar.

În cazul întinderii omogene biaxortogonale, se admite că

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda; \quad \lambda_3 = 1/\lambda^2 \tag{241}$$

şi pentru tensiunea principală în direcţia λ_1 sau λ_2 se obţine:

$$\tau_1 = G\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda^4}\right). \qquad (242)$$

O placă de grosime iniţială d_0, supusă acţiunii unei forţe deformante, este caracterizată de un efort unitar [1]:

$$f = Gd_0\left(1 - \frac{1}{\lambda^6}\right), \qquad (243)$$

cînd acţiunea este perpendiculară pe placă.

Dacă elastomerul aflat în contact cu un solvent se îmbibă sau se gonflează izotrop, entropia sa suferă o variaţie exprimabilă printr-o relaţie de forma (234):

$$\Delta S_1 = -\frac{1}{2} Nk(3\lambda_0^3 - 3), \qquad (244)$$

unde λ_0 reprezintă gradul extensiei lineare prin îmbibare.

Deformaţia cauciucului gonflat, adică trecerea sa la parametrii λ_1', λ_2' şi λ_3', de la λ_0, este caracterizată de o variaţie entropică:

$$\Delta S' = -\frac{1}{2} Nk(\lambda_1'^2 + \lambda_2'^2 + \lambda_3'^2 - 3\lambda_0^3), \qquad (245)$$

în timp ce lucrul deformaţiei pe unitatea de volum de elastomer gonflat devine [1]:

$$L_g = -T\,\Delta S'\,\lambda_0^{-3} = \frac{1}{2} NkT\,v_e^{1/3}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \qquad (246)$$

unde v_e reprezintă concentraţia volumică a cauciucului în sistemul binar cauciuc-solvent.

Interacţiunile dintre verigile lanţului şi micromoleculele lichidului care gonflează elastomerul atrag modificări în mobilitatea conformaţională şi în distribuţia distanţelor r.

Asemenea modificări sugerează posibilitatea trecerii la distribuţii negaussiene. Apropierea de limitele rezistenţei mecanice la deformaţii mari face, de asemenea, ca distribuţia distanţelor r ale macrolanţurilor din sistemele puternic solicitate să îşi piardă caracterul gaussian. Interpretarea statistică a lanţului dezordonat comportă aproximări de tipul celor care introduc, de exemplu, funcţia lui Langevin [1]:

$$\beta = \arg L(r/nl), \qquad (247)$$

cînd se pune problema găsirii distribuţiei verigilor repetabile după unghiuri, ştiind că extremităţile lanţului sînt fixe [69].

Metoda aflată la baza aproximației Langevin generează o soluție de forma

$$dn = \left(\frac{n\beta}{\text{sh } \beta}\right) \exp (\beta \cos \theta) \cdot \frac{1}{2} \sin \theta \cdot d\theta, \tag{248}$$

prin care se exprimă cantitatea dn de verigi orientate sub un interval infinitezimal $d\theta$. În formula (248) intră parametrul β care depinde de întinderea relativă a lanțului, exprimată prin :

$$\frac{r}{nl} = \text{cth } \beta - \frac{1}{\beta} = L(\beta), \tag{249}$$

unde L este funcția lui Langevin, a cărei inversă intervine în (247).

Probabilitatea lungimii r date a lanțului se obține, după precizări și calcule adecvate, direct din distribuția unghiulară a verigilor considerate :

$$\ln W(r) = \text{const} - n\left(\frac{r}{nl}\beta + \ln\frac{\beta}{\text{sh } \beta}\right)\cdot \tag{250}$$

Entropia unui lanț, în aceste condiții, poate fi considerată proporțională cu logaritmul densității de probabilitate (250), scriindu-se în consecință :

$$s = c' - kn\left(\frac{r}{nl}\beta + \ln\frac{\beta}{\text{sh } \beta}\right) \tag{251}$$

unde, ca mai înainte, $\beta = \arg L\,(r/nl)$.

În această situație, forța deformantă la nivelul lanțului cu capetele localizate se exprimă prin relația:

$$f = \frac{kT}{l} \arg L\left(\frac{r}{nl}\right)\cdot \tag{252}$$

Dezvoltarea în serie a funcției β dă:

$$\arg L\left(\frac{r}{nl}\right) = 3\left(\frac{r}{nl}\right) + \frac{9}{5}\left(\frac{r}{nl}\right)^3 + \frac{297}{175}\left(\frac{r}{nl}\right)^5 + \cdots \tag{253}$$

din care se vede că dacă r/nl nu este mai mare decît $\sim 1/3$, atunci termenii care conțin r/nl de ordin superior primului pot fi neglijați și astfel se constată că (252) se concretizează conținînd parametrii r, n și l într-o formă mai accesibilă:

$$f = \frac{3k\,T\,r}{nl^2}\cdot \tag{254}$$

Dependența dintre forță și alungire în întreg domeniul de la $r/nl = 0$ la $r/nl = 1$ se subordonează relației (252), luînd forma din figura 46 [60], [70].

Examinarea cazurilor particulare, pornind de la premize teoretice și artificii de calcul adaptate strict acestora pentru a pune în concordanță datele obținute — în baza unor modele ipotetice — cu rezultatele experiențelor efectuate pe sisteme elastomere reale, se dovedește adesea stereotipă, atît prin natura modalităților de abordare a problemelor practice, cît și prin prelucrarea rezultatelor în scopul confruntării plauzibile a teoriei cu practica. Importanța imediată a observațiilor și rezultatelor de laborator trebuie, în cele mai multe situații de confruntare a teoriei cu experiența, să rezulte din obiectivitatea cu care intervine să dea cîștig de cauză adevărului științific relevat simplu, direct și nesofisticat. În această privință, teoria statistică conformațională și termodinamica statistică a sistemelor elastomere demonstrează cu pregnanță căutarea diversificată a adevărului științific și în contrast cu aceasta, relevarea simplă și inteligibilă a realității în diferitele sale ipostaze de manifestare.

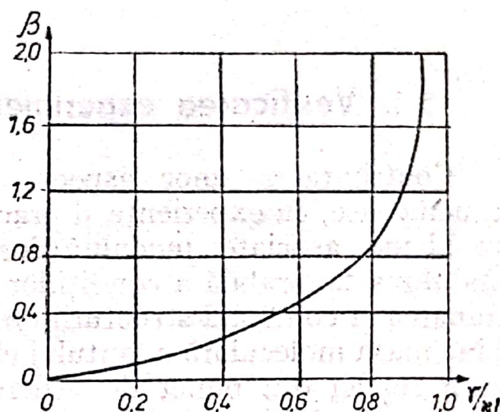


Fig. 46. Dependența tensiunii lanțului flexibil dezordonat de extensibilitatea sa.

Ipotezele de lucru, conceptele și modelele așezate la baza unor teorii speciale care își dovedesc în timp validitatea, fiind preluate și corelate convergent la alt nivel de teoretizare, mai subtil și elevat, intervin în interpretarea profundă a mecanismelor de constituție și interacții, cu rol de criterii și legități.

Capitolul V

EXPERIENȚE SEMNIFICATIVE ÎN FIZICA ELASTOMERILOR

5.1. Verificarea experimentală a teoretizării unor fenomene

Confruntarea unor aspecte și concluzii teoretice, proprii elasticității cauciucoase, cu experiența și practica comportă soluționarea a două tipuri de probleme asociate modalităților de verificare: prima problemă privește stabilirea favorabilă a condițiilor de atingere a echilibrului, iar a doua, determinarea și controlul structurii de rețea, astfel încît să se poată estima cît mai bine masa moleculară a lanțului elementar. Acuratețea cunoașterii și caracterizării rețelei din punct de vedere structural și cinetic este condiționată de realizarea echilibrului adevărat, care, de regulă, este dificilă.

Degradarea mecanică, oxidativă etc. în timpul testării sau aplicării neglijente a procedeelor de investigare experimentală denaturează rezultatele și interpretarea lor.

Actul verificării experimentale a unor relații teoretice și al formulării unor interdependențe cantitative empirice nu trebuie să se soldeze cu introducerea în evaluările întreprinse a unor constante empirice de proveniență accidentală, sau de natură să suplinească formal lipsa unor informații esențiale referitoare la constantele de material.

5.1.1. Efectul Gough-Joule

Unul din cele mai interesante și neobișnuite fenomene, alăturate alungirii elastice a cauciucului, îl constituie așa-numitul *efect Gough-Joule*, descoperit de Gough în anul 1805. Gough a constatat că o bandă de cauciuc întinsă de o greutate suspendată de ea, dacă este încălzită, se contractă; procedînd la răcirea ei, banda se lungește. O experiență simplă de acest gen demonstrează reversibilitatea variației lungimii probei de cauciuc și repetarea nelimitată a ciclului încălzire—răcire.

Procedînd la încălzirea aceleiași probe, dar menținînd constantă lungimea ei prin adaptarea solicitării, tensiunile în probă cresc.

Joule, în 1859, confirma descoperirea efectului termic al contracției cauciucului prin încălzire, obținînd rezultate experimentale, verificate de Guth și James în anul 1943. În figura 47 este arătată creșterea temperaturii cauciucului cu alungirea sa relativă.

Meyer și Ferry, în 1935, au urmărit încălzirea unei probe de cauciuc menținute la extensiunea constantă de 350% și au obținut dependența tensiunii de temperatură de la —75°C la +75°C (fig. 48). Ei au ajuns la concluzia că tensiunea cauciucului crește liniar între —60°C și +60°C, după ce de la —75°C pînă la —60°C descrescuse. Discontinuitatea corespunde trecerii de la proprietățile caracteristice cauciucului la proprietățile unui solid ordinar, similar sticlei. Pentru cauciucul nevulcanizat, discontinuitatea apare la —70°C.

Schimbarea proprietăţilor în acest punct de tranziţie, de la starea înalt elastică la starea vitroasă, produsă la temperatura de vitrifiere T_v, este reversibilă.

Cauciucul aflat la $T < T_v$ după introducerea, de exemplu, în azot lichid devine casant ca sticla. Lanţurile elementare ale reţelei de cauciuc devin, la $T \leqslant T_v$, imobile ca moleculele într-un solid rigid.

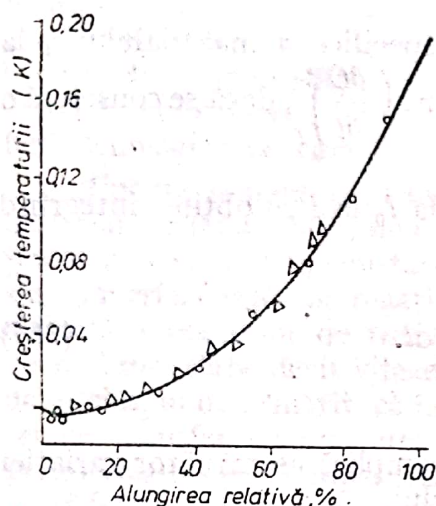


Fig. 47. Căldura de extensie a cauciucului (o — Joule; Δ — James, Guth).

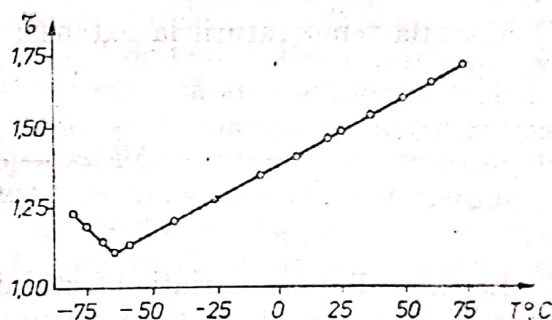


Fig. 48. Tranziţia dintre stările cauciucoasă şi sticloasă în dependenţa tensiunii de temperatură.

Efectul Gough-Joule se demonstrează simplu cu aparatul din figura 49. Experimentul presupune folosirea unei benzi de cauciuc, lungă de 15—20 cm, după ce a fost alungită de circa trei ori. Capătul A' al benzii este prins de un resort B, A fiind fixat. Resortul este ales încît să se întindă dublu la alungirea indicată a benzii. Un ac indicator permite să se urmărească pe scala gradată contractarea probei cînd aceasta este introdusă într-un recipient cu apă fierbinte, de exemplu. În apă rece, efectul este invers, proba dilatîndu-se.

Efectul căldurii de alungire a cauciucului poate fi pus în evidenţă uşor, dat fiind că temperatura acestuia poate creşte cu circa 10°C, într-un interval mare de întindere.

O roată uşoară de aluminiu cu spiţe de fir de cauciuc, încălzite corespunzător într-un dispozitiv confecţionat anume, se pune în mişcare ca urmare a perturbării centrului ei masic la contractarea firelor şi astfel rotirea continuă atît timp cît prin dreptul sursei de încălzire a spiţelor are loc efectul contractării acestora [14].

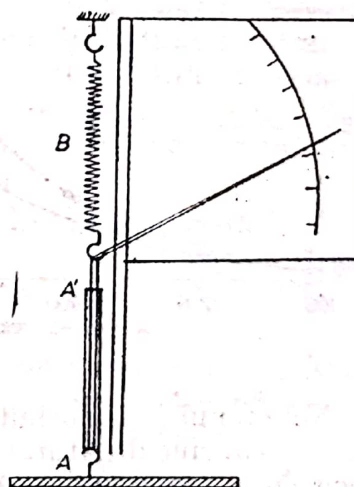


Fig. 49. Dispozitiv de verificare a efectului Gough-Joule.

După toate probabilităţile, se pare că Kelvin [71] a fost primul care a remarcat implicaţiile termodinamice ale coeficientului de temperatură pozitiv din fenomenul demonstrat experimental al încălzirii cauciucului alungit adiabatic. El a afirmat că forţa aferentă extensibilităţii elastice a cauciucului se explică prin mişcarea particulelor care alcătuiesc corpul. În condiţii adiabatice, cînd

$$\delta T = \delta Q / c_l, \tag{255}$$

variația izentropică ($S =$ ct.) a temperaturii se exprimă prin relația

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\left(\frac{1}{c_l}\right)\left(\frac{\partial Q}{\partial l}\right)_T; \tag{256}$$

apare necesitatea luării în considerație a căldurii specifice a materialului c_l la lungime constantă și a căldurii alungirii izoterme $\left(\frac{\partial Q}{\partial l}\right)_T$, dacă se consideră o probă de cauciuc de masă unitate.

Variația temperaturii la extensie rapidă de la l_0 la l se obține integrînd (256):

$$\Delta T = -\frac{T}{c_l}\int_{l_0}^{l}\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \mathrm{d}l. \tag{257}$$

La extensii mari, variația efectului termic se complică asemănător variației energiei interne și depinde de natura elastomerului.

În figura 50 sînt ilustrate comportările tipice ale cauciucului crud vulcanizat, la alungire adiabatică și la comprimare.

Pînă la alungirea de 230%, curba variației temperaturii în funcție de acest parametru demonstrează reversibilitate, iar de la această valoare în sus încălzirea, respectiv răcirea probei nu mai sînt reversibile; răcirea la comprimare apare mai mare decît încălzirea la alungire (curba continuă). Responsabilă de această deosebire este căldura de cristalizare concomitentă cu efectul primar datorat variației entropiei conformaționale.

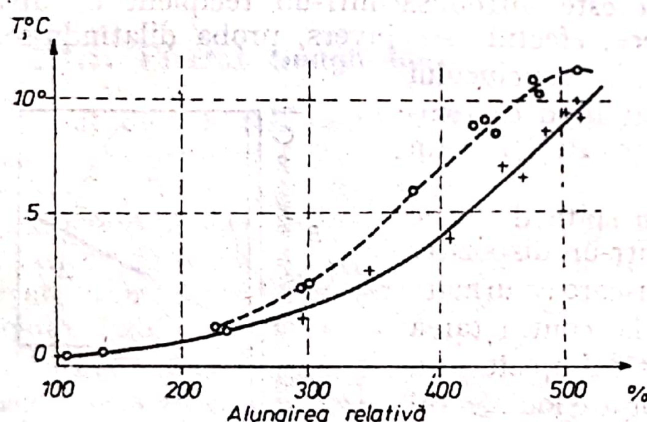


Fig. 50. Comportările tipice ale cauciucului vulcanizat la alungire adiabatică și la comprimare.

Neoprenul (policlorbutadiena) cristalizabil la alungire prezintă, spre deosebire de cauciucul natural vulcanizat, o curbă de comprimare situată mai jos decît curba de alungire. Acest efect se poate explica prin procese de relaxare mai pregnante în deformabilitatea neoprenului decît în cazul cauciucului natural vulcanizat.

Cauciucurile necristalizabile, în asemenea experimente, manifestă efecte de încălzire foarte slabe, în timp ce neoprenul, de exemplu, se caracterizează printr-o variație a temperaturii la alungire adiabatică de pînă la 14°C. Cauciucul vulcanizat cu 8% sulf, dacă cristalizează, nu se încălzește cu mai mult de 3°C.

5.1.2. Temperatura ca reper și criteriu experimental

Proprietățile fizice ale elastomerilor sînt descrise, de obicei, în cadrul unor interdependențe fenomenologice și stări termomecanice, ale căror relatări calitative și cantitative esențiale implică temperatura ca reper și criteriu teoretico-experimental de prim rang.

Temperatura sau coeficienții de temperatură asigură caracterizarea limitativă a unor stări, evoluții, tranziții, proprietăți specifice, contribuind astfel la cuprinderea fizică amplă și concludentă a diferitelor particularități fenomenologice pe care le determină.

Influența temperaturii nu este întotdeauna simplă și în relații evidente cu alte mărimi fizice. Iată, de exemplu, rolul jucat de temperatură în reacțiile de polimerizare, cînd se constată că factorii de frecvență ai reacțiilor de transfer sînt superiori celor ai reacțiilor de propagare și că energia de activare mai ridicată a reacțiilor de transfer este responsabilă de vitezele de transfer, în general mai slabe decît vitezele de propagare. Se precizează în acest mecanism, deloc simplu de urmărit, că în cazul cînd transferul intervine, mărirea constantei de transfer cu creșterea temperaturii conduce la creșterea gradului de polimerizare cînd temperatura descrește.

Efectul temperaturii asupra proprietăților elastomerilor apare într-un domeniu strîns de temperatură fiind legat, de regulă, de tranziții abrupte, distincte de tranzițiile de fază clasice. Astfel, măsurarea căldurii specifice a unor probe de cauciuc vulcanizat [72] a condus la apariția unei discontinuități (—70°C) în panta variației cu temperatura a entalpiei cauciucului natural.

Se constată în practica de laborator și uzuală că dacă temperatura cauciucului scade suficient, acesta își pierde proprietățile de înaltă elasticitate, devenind dur și casant. Schimbarea de comportare termomecanică a materialelor similare cauciucului se produce în vecinătatea temperaturii la care, prin răcire, acestea devin fragile.

Kimura și Namikawa [73] au observat de asemenea o discontinuitate în panta variației cu temperatura a volumului specific al cauciucului natural. Ei au constatat, dealtfel, că temperatura de tranziție relevabilă într-un asemenea experiment, crește cu cantitatea de sulf destinată vulcanizării cauciucului. Studiul tranzițiilor de diverse tipuri, afectînd diferite proprietăți, s-au extins treptat de la cauciucul natural la elastomerii sintetici [74] și îndeosebi, la poliizobutilenă [75], în cazul căreia efectele de temperatură apar la peste 0°C.

Elastomerii hidrocarbonați, relativ apți de cristalizare, manifestă tranziții de care sînt responsabile fracțiile vitroase din masa lor [75]. În figura 51 este ilustrată variația volumului cauciucului amorf și parțial cristalin, în funcție de temperatură [75].

Variația temperaturii de tranziție în funcție de un parametru structural semnificativ prezintă prin diversitatea metodelor de investigare un interes particular. Figura 52 reunește un ansamblu de date relative la cauciucul natural cu diverse rapoarte de vulcanizare cu sulf [76]. Aceste date au fost obținute de diferiți cercetători, pe baza unor metode ca dilatarea termică, indicele de refracție, punctul de îmbătrînire a materialului etc.

În tabelul 5 sînt indicate temperaturile de tranziție aproximative pentru unele sisteme macromoleculare [76].

Încercările de a interpreta ansamblul proprietăților fizice ale elastomerilor au, de regulă, la bază examinarea alurii dependențelor funcționale, a curbelor în care temperatura intervine cu precizările de rigoare, necesare elucidării

diferitelor cazuri particulare, sau integrării acestora în concluziile generalizatoare.

Se remarcă de fapt că în timp ce temperatura de topire, de exemplu, a unui compus macromolecular este caracterizată de o discontinuitate a funcţiilor extensive termodinamice, cum sînt volumul şi entalpia, definitorii pentru starea unui asemenea material, comportările de tranziţie aşa-zise de ordinul doi corespund numai unor schimbări a pantelor de variaţie, în funcţie de temperatură, ale aceloraşi funcţii; aşadar, observaţiile privind conductivitatea termică [77], indicele de refracţie [78], proprietăţile dielectrice [79, 80] etc. comportă o corelare cu constatările teoretice referitoare la tranziţiile termodinamice de ordinul doi, în sensul lui Ehrenfest [81].

Tabelul 5

Materialul	Temperatura de tranziţie
Cauciucul natural	−73°C
G.R.S.	−61°C
Poliizobutilenă	−74°C
Hycar O.R.	−23°C

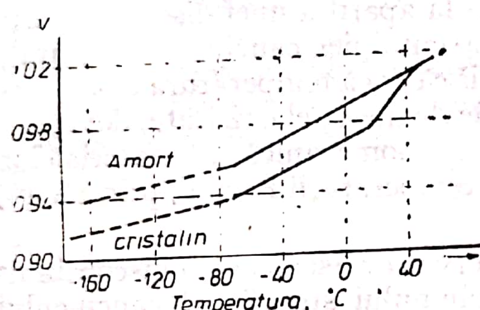


Fig. 51. Variaţia volumului relativ al cauciucului amorf şi parţial cristalin în funcţie de temperatură.

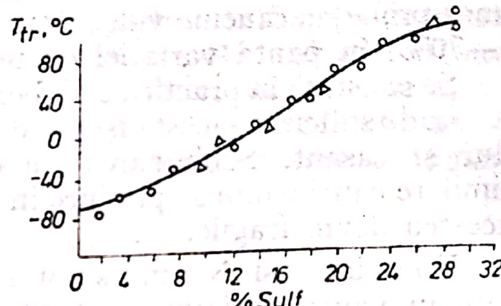


Fig. 52. Curba dependenţei de raportul vulcanizării a temperaturii de tranziţie a cauciucului.

În fizica elastomerilor devin decisive interpretările în termenii proceselor moleculare bazate pe considerarea tranziţiilor ordine-dezordine corespunzătoare creşterii temperaturii şi limitării mişcării macrolanţurilor sau lanţurilor elementare. Corelarea aspectelor fundamentale ale tranziţiilor de fază clasice şi ale tranziţiilor termodinamice de ordinul doi [82—84] a dus la substituirea, în cazul elastomerilor, a modalităţilor proprii unora sau altora, în favoarea examinării adecvate, cu modalităţi proprii aşa-numitelor *tranziţii vitroase*.

Tranziţiile vitroase observate experimental la elastomeri presupun interpretări diferite de cele făcute în sensul lui Ehrenfest, remarcîndu-se faptul că acestea reclamă efectiv un interval de temperatură de cîteva grade, iar temperatura relevată depinde într-o anumită măsură de caracteristicile procesului experimental.

5.2. Metode termomecanice

Încercările termomecanice în investigarea proprietăţilor fizico-structurale ale materialelor cauciucoase şi în special, în elucidarea mecanismelor subtile ale comportărilor deformaţionale realizează tipic reunirea constrîngerilor termice

și mecanice într-o anumită concomitență, deosebit de utilă apropierii condițiilor de laborator de cadrul practic complex al solicitărilor reale de interes tehnic.

Metodele termomecanice ajută concret abordarea și soluționarea problemelor teoretico-experimentale cu ample și importante implicații practice de nivel tehnologic sau tehnico-științific. Aplicarea acestor metode în studierea caracteristicilor fizico-structurale proprii stărilor înalt elastice, vitroase și viscoelastice ale polimerilor similari cauciucului se dovedește deosebit de utilă și cuprinzătoare, în privința datelor și informațiilor furnizate. Lucrările efectuate cu rezultate consacrate pentru această metodologie investigativă poartă amprenta unor profunde analize teoretice și se leagă de laborioasa activitate desfășurată de P. P. Kobeko, A. P. Alexandrov, Iu. S. Lazurkin, V. A. Karghin, G. I. Gurevici, E. V. Kuvșinski, N. V. Mihailov [85—90]. Teoretizarea unor fenomene termomecanice interesante de G. L. Slonimskii se impune remarcată, de asemenea, în acest context [91].

Cercetările de acest fel au condus la concluzia că materialele elastomere, ebonita, sticlele organice au multe trăsături comune și se subordonează, de obicei, acelorași legități termomecanice.

În domeniul temperaturilor joase, modulul $\mathscr{E}$ al unor asemenea materiale se modifică foarte puțin. La temperaturi $T > T_v$, unele dintre ele se înmoaie caracterizîndu-se prin scăderea rapidă a valorii modulului $\mathscr{E}$, relativ mică pentru intervalul corespunzător înaltei elasticități.

Realizarea unei încercări termomecanice are la bază dispozitive care asociază influența temperaturii cu efectele constrîngerii mecanice, așa cum se poate observa dintr-o reprezentare de principiu a unui asemenea dispozitiv (fig. 53). Elementele constructive includ în primul rînd mijloacele de efectuare a unuia sau altuia dintre diferitele tipuri de constrîngeri sau solicitări mecanice, ca și pe cele care asigură variația riguroasă a temperaturii de lucru, măsurarea corespunzătoare a acesteia, termostatarea etc.

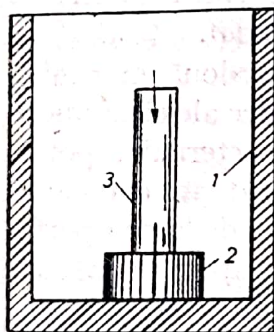


Fig. 53. Schema unui dispozitiv simplu de încercări termomecanice: 1 — *termostat*; 2 — *probă*; 3 — *mijloc de constrîngere mecanică*.

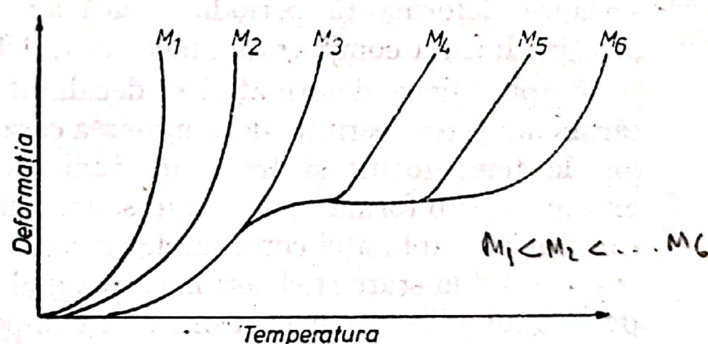


Fig. 54. Curbe termomecanice pentru materiale elastomere identice chimic, dar de mase moleculare diferite.

Curbele termomecanice obținute pentru a ilustra dependența de masa moleculară a sistemului elastomer, supus la asemenea încercări, sînt deosebit de semnificative, subliniind alura lor particulară în funcție de temperatură, în cazurile $M_1 < M_2 < M_3$ ș.a.m.d. (fig. 54).

Poliizobutilena, de exemplu, prezintă asemenea curbe termomecanice în funcție de gradul ei de polimerizare.

5.2.1. Alte metode și procedee aplicate în studiul elastomerilor

Aplicarea metodei interferometrice la studiul dilatării termice a cauciucului [92] a scos în evidență faptul că variația coeficientului de dilatație se produce în realitate într-un interval de temperatură de circa 4°C, respectiv, între —71 și —67°C. Se observă însă că metodele rapide afectează, prin această caracteristică a lor, valorile diferitelor mărimi abordate experimental, în special, în cazul materialelor cauciucoase cu proprietăți de relaxare remarcabile.

Așa, de exemplu, metodele și procedeele de investigare experimentală moderne, cu viteză de intervenție mare față de metodele clasice, dau valori mai mari pentru temperatura de vitrifiere. Orice experiență de laborator corespunzînd determinării unei proprietăți la temperaturi continuu descrescătoare favorizează relevarea unei temperaturi de tranziție vitroasă, mai ridicată atunci cînd viteza de variație a temperaturii de lucru este relativ mare.

Este interesant de reținut că măsurătorile de deformație la echilibru termic conduc la valori cu atît mai ridicate, cu cît intervalul de timp scurs între aplicarea sarcinii și măsurarea deformației este mai scurt.

Observațiile de acest gen au devenit decisive pentru reliefarea caracterului cinetic al proprietăților de tranziție sticloasă a materialelor elastomere. Studiile sistematice ale fenomenelor cu evoluție izotermă [93—95] au contribuit la distingerea mai multor aspecte legate de tranziția vitroasă și de natura variabilei macroscopice urmărite prin procedeul constrîngerii impuse materialului.

Se disting astfel: *tranziția vitroasă mecanică*, legată de deformarea de forfecare a materialului și *tranziția vitroasă dilatometrică*, bazată pe procedeul care îi conferă acest atribut.

Primul gen de tranziții se relevă prin experiențe de fluaj sau de relaxare, dar poate fi pus în evidență și prin încercări dinamice cu constrîngeri sinusoidale. Se constată, în acest ultim caz, că o epruvetă supusă unei constrîngeri sinusoidale de forfecare, la temperatură și frecvență date, reacționează la acțiunea deformantă periodică dacă aceasta este destul de slabă pentru a menține lineară comportarea mecanică, deformîndu-se sinusoidal.

Amplitudinea deformației și decalajul acesteia constituie două mărimi a căror cunoaștere permite determinarea caracteristicilor mecanice ale elastomerilor, la temperaturi și frecvențe judicios alese. Aceste caracteristici pot fi exprimate sub forma unui modul sau a complianței corespunzătoare complexe. Creșterea complianței corespunde trecerii sistemului examinat de la comportarea de solid în stare sticloasă la starea înalt elastică, pentru timpuri de răspuns de ordinul milisecundelor. Domeniul comportării delimitate de frecvență și de temperatură, în acest mod și cu efectele menționate, este de fapt propriu tranziției vitroase mecanice.

Conceptul tranziției vitroase mecanice apare ca o consecință a valabilității legilor de corespondență între temperatură și frecvență, enunțate în studiile comportării mecanice a polimerilor de T o b o l s k y și apoi de W i l l i a m s, L a n d e l și F e r r y.

Tranziția vitroasă dilatometrică este implicată în experiențe simple care, în principiu, constau în măsurarea, în funcție de timp, a volumului unei probe care a suferit, în prealabil, un tratament termic. În asemenea experiențe, polimerii intervin în stare topită și se pune în evidență temperatura tranziției respective și dependența ei de timpul de observație.

5.2.2. Diverse observații și concluzii experimentale

Materialele elastomere sînt capabile de manifestarea — mai mult sau mai puțin evidentă — și a altor proprietăți, decît cele de natură mecanică și termică.

În acest sens se impune semnalarea proprietăților optice, fotoelastice, dielectrice etc.

Elastomerii, de regulă, izotropi, devin, în urma unor deformații suficient de mari și de corespunzător produse în raport cu structura și scopurile urmărite, medii anizotrope capabile de birefringență, cînd sînt asigurate condițiile optice necesare. Kuhn și Grün [69] au abordat teoretic dependența anizotropiei optice de deformația produsă unui material optic în starea înalt elastică. Este interesant de arătat că studiile experimentale menite să contribuie la explicarea birefringenței materialelor de tip cauciucos se împletesc cu rezolvarea a două tipuri de probleme și anume, cu acele destinate verificării legilor teoretice și cu interpretarea proceselor de cristalizare.

Dependența existentă între tensiune și birefringența caracteristică cauciucului butadien-stirenic (GR-S) are alura din figura 55. Studiul întreprins de Treloar în acest caz, la temperatura de 25°C, nu prezintă efecte de histerezis.

Particularitățile cristalinității elastomerilor și caracterizarea cristalizării induse formează obiectul a numeroase cercetări de laborator, avînd la bază microscopia optică, difractografia razelor X, microscopia electronică, spectrofotometria în infraroșu, rezonanța magnetică nucleară, rezonanța electronică de spin, cu specificul lor de investigare structural-morfologică.

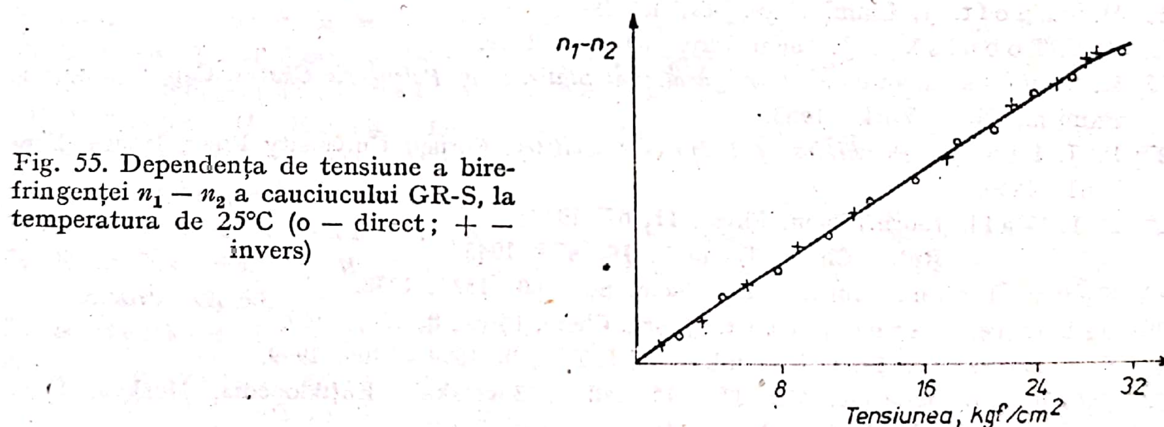


Fig. 55. Dependența de tensiune a birefringenței $n_1 - n_2$ a cauciucului GR-S, la temperatura de 25°C (o — direct; + — invers)

Corelarea proprietăților macroscopice decurgînd din starea de tensionare a materialelor elastomere cu cristalinitatea, înmuierea, topirea, curgerea lor presupune o judicioasă întrepătrundere a efectelor proprii elasticității înalte cu clasa specială a proprietăților reonome care, la limita stărilor înalt elastice și viscoelastice, concurează elocvent la descrierea și caracterizarea cît mai completă a comportării fizice atît de diversificate a materialelor similare cauciucului.

Bibliografie

[1] L. Treloar. *The Physics of Rubber Elasticity*. Oxford, 1949.

[2] G. Champetier. *Chimie macromoléculaire*. Vol. I, Herman, Paris, 1970.

[3] A. D. Jenkins. *Polymer Science. A Materials Science Handbook*. Vol. I, North Holland Publishing Company, Amsterdam-London, 1972.

[4] E. Ceauşescu. *Cercetări în domeniul sintezei şi caracterizării compuşilor macro-moleculari*, Editura Academiei R.S.R., Bucureşti, 1974.
[5] A. A. Tager. *Physical Chemistry of Polymers*. Mir Publisher, Moscow, 1972.
[6] J. M. Schultz. *Polymer Materials Science*. Prentice Hall Inc., New Jersey, 1974.
[7] G. M. Bartenev, Iu. V. Zelenev. *Kurs fiziki polimerov*. Izd-vo Himiia, Leningrad, 1976.
[8] G. Natta, P. Corradini. Rubber Chem. Tech., **33**, 703, 1960.
[9] R. J. Samuels. *Structured Polymer Properties*. Wiley Interscience, New York, 1974.
[10] A. A. Askadskii. *Deformaţia polimerov*. Izd-vo Himiia, Moskva, 1973.
[11] R. F. Boyer, R. Simha. J. Chem. Phys., **37**, 1003, 1962.
[12] I. C. Petrea. *Structura polimerilor*. E.D.P., Bucureşti, 1971.
[13] T. M. Birştein, O. B. Ptiţîn. *Konformaţii makromolekul*. Izd-vo Nauka, Moskva, 1964.
[14] L. R. G. Treloar. *Introduction to Polymer Science*. Wikeham Publications, London, 1970.
[15] G. Champetier, L. Monnerie. *Introduction à la chimie macromoléculaire*. Masson & Cie, Paris, 1969.
[16] N. Bărbulescu. *Fizică moleculară şi căldură*. E.D.P., Bucureşti, 1970.
[17] P. J. Flory. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Intersci. Publish., New York, 1969.
[18] P. Debye. *Collected Papers*. Intersci. Publish., 1954.
[19] F. Bueche. *Physical Properties of Polymers*. Intersci., New York, 1962.
[20] P. Debye. Journ. Chem. Phys., **14**, 936, 1946.
[21] W. Kuhn. Kolloid. Zs., **76**, 258, 1936; **87**, 3, 1939.
[22] H. Eyring. Phys. Rev., **39**, 746, 1932.
[23] C. Sadron. J. Chim. Phys., **43**, 12, 145, 1946.
[24] H. Benoît. J. Chim. Phys., **44**, 18, 1947.
[25] A. V. Tobolsky. J. Chem. Phys., **31**, 387, 1959.
[26] M. V. Volkenstein. *Configurational Statistics of Polymeric Chains*. Cap. 6, Intersci. Publish., New York, 1963.
[27] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
[28] F. T. Wall. Journ. Chem. Phys., **11**, 67, 1943;
Rubb. Chem. Technol., **16**, 479, 1943.
[29] Kemp, Egan. Journ. Amer. Chem. Soc., **60**, 1521, 1938.
[30] Osborne, Garner, Yort. Journ. Chem. Phys., **8**, 131, 1940.
[31] S. E. Bresler, Ia. I. Frenkel. J.E.T.F., **9**, 1094—1106, 1939.
[32] *Enţiklopedia polimerov*. Vol. II, 115, Izd-vo Sovetskaia Enţiklopedia, Moskva, 1974.
[33] S. Oka. Proc. Math. Soc. Japan, **24**, 657, 1942.
[34] H. Benoît, P. M. Doty. Journ. Phys. Chem., **57**, 958, 1953.
[35] W. J. Taylor. Journ. Chem. Phys., **15**, 412, 1947; **16**, 257, 1948.
[36] H. Kuhn, Journ. Chem. Phys., **15**, 843, 1947.
[37] V. M. Volkenstein, O. B. Ptiţîn. Dokladî A. N. SSSR, **78**, 657, 1951.
[38] G. Porod. Journ. Polymer. Sci., **10**, 157, 1953.
[39] R. A. Sack. Nature, **171**, 310, 1953.
[40] S. Mizuohima. *Structure of Molecules and Internal Rotation*. New York, 1954.
[41] L. S. Bartell, D. A. Kohl. Journ. Chem. Phys., **39**, 3097, 1963.
[42] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Ed. 3, Ithaca, 1960.
[43] D. R. Herschbach. Intern. Symp. Mol. Struct. Spectr. Tokio, 1962.
[44] M. Karplus, R. G. Parr. Journ. Chem. Phys., **38**, 1547, 1963.
[45] R. M. Pitzer. Journ. Chem. Phys., **47**, 965, 1967.
[46] L. Pedersen, K. Morokuma. Journ. Chem. Phys., **46**, 3941, 1967.
[47] D. W. Scott ş. a. Journ. Phys. Chem., **65**, 1320, 1961.

[48] H. Fikentscher, H. Mark. Kautschuk, **6**, 2, 1930.
[49] E. Marck, Jr. J. Am. Chem. Soc., **56**, 2527, 1934.
[50] E. Karrer. Phys. Rev., **39**, 857, 1932.
[51] N. Bărbulescu, L. Georgescu, R. Țițeica, D. Bîrcă-Gălățeanu, I. Spînulescu. *Fizica*. Vol. I, ed. II-a, E.D.P., București, 1972.
[52] L. R. G. Treloar. Trans. Faraday Soc., **40**, 59, 1944.
[53] L. Hock, S. Bostron. Kautschuk, **2**, 130, 1926.
[54] A. X. Schmidt, C. A. Marlies. *Principles of High Polymer Theory and Practice*. Mc Graw Hill Book Co. Inc., New York, 1948.
[55] D. J. Williams. *Polymer Science and Engineering*. Prentice Hall Inc., New Jersey, 1971.
[56] A. K. Malmeister, V. P. Tamuj, G. A. Teters. *Soprotivlenie jestkih polimernîh materialov*. Izd-vo Zînatne, Riga, 1972.
[57] K. J. Smidth, Jr. *Polymer Science. A Materials Science Handbook*. Editor A. D. Jenkins, North Holland Publ. Co., Amsterdam-London, vol. I, 349, 1972.
[58] A. Charlesby. *Radiation Effects in Materials*. Pergamon Press, 1960.
[59] C. N. Plăvițu: *Fizică moleculară*. Centrul de multiplicare al Universității din București, 1971.
[60] H. James, E. Guth. Journ. Chem. Phys., **11**, 512, 1943.
[61] P. J. Flory, Rehner. Journ. Chem. Phys., **11**, 512, 1943.
[62] L. R. G. Treloar. Trans. Faraday. Soc., **39**, 36, 1943; **39**, 241, 1943.
[63] L. R. G. Treloar. Rubber Chem. Technol., **16**, 746, 1943; **17**, 296, 1944.
[64] E. Guth, H. James, H. Mark. *Advances in Colloid Science*. Vol. II, New York, 1946.
[65] P. J. Flory. Chem. Rev., **35**, 51, 1944.
[66] K. H. Meyer, C. Ferry. Helv. Chem. Acta., **18**, 570, 1935.
[67] R. L. Anthony, R. H. Caston, E. Guth. J. Phys. Chem., **46**, 826, 1942.
[68] G. Gee. Trans. Faraday Soc., **42**, 585, 1946; **42 B**, 33, 1946.
[69] W. Kuhn, Grün. Kolloid. Zs., **101**, 248, 1942.
[70] W. Kuhn, H. Kuhn. Helv. Chim. Acta, **29**, 1095, 1946.
[71] Kelvin. Quart. Journ. Math., 1855.
[72] M. Ruhemann, F. Simon. Z. physik. Chem., **A 138**, 1, 1928.
[73] S. Kimura, N. Namoikawa. J. Soc. Chem. Ind. Japan., **32**, Supp., 196, 1929.
[74] R. D. Rands, Jr., W. J. Ferguson, J. L. Prather. J. Research Natl. Bur. Standards, **33**, 63, 1944.
[75] N. Bekkedall. Rubber Chem. Tech., **8**, 5, 1935.
[76] R. F. Boyer, R. S. Spencer. *Advances in Colloid Science*. Vol. II (editor H. Mark, G. S. Whitby), Intersci. Publish., New York, 1946.
[77] A. H. Scott. J. Research Nat. Bur. Standards, **14**, **99**, 1935.
[78] A. Shallamach. Proc. Phys. Soc. London, **53**, 214, 1941.
[79] D. W. Kitchin. Ind. Eng. Chem., **24**, 549, 1932.
[80] R. M. Fuoss. J. Am. Chem. Soc., **63**, 369, 1941.
[81] P. Ehrenfest. Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, Suppl., **75** *b*, 1933.
[82] K. Ueberreiter. Z. angew. Chem., **53**, 247, 1940.
[83] H. Eyring. J. Chem. Phys., **4**, 283, 1936.
[84] W. Kauzmann. Rev. Modern. Phys., **14**, 12, 1942.
[85] G. I. Gurevici, P. P. Kobeko. J.T.F., **9**, 1267, 1939.
[86] V. A. Kargin, N. V. Mihailov. Acta physicochim. URSS, **11**, 343, 1939.
[87] P. V. Kozlov. *Fiziko-himiia* .... Goskinozdat, 1939.
[88] P. P. Kobeko, E. V. Kubșinskii, G. I. Gurevici. Izv. A. N. SSSR, Ser. fiz., **6**, 329, 1937.

[89] Iu. S. Lazurkin. J.T.F., **9**, 1261, 1939.
[90] A. P. Alexandrov, Iu. S. Lazurkin. J.T.F., **9**, 1249, 1939.
[91] G. L. Slonimski. J.T.F., **9**, 1791, 1939.
[92] L. A. Wood, N. Bekkedahl, C. G. Peters. Rubber Chem. Tech., **13**, 290, 1940.
[93] C. Simionescu, C. Vasiliu-Oprea. *Tratat de chimia compuşilor macromoleculari*, vol. I, E.D.P., Bucureşti, 1973.
[94] A. J. Kovacs. Trans. Soc. Rheology, **5**, 285, 1961.
[95] E. Ceauşescu. *Polimerizarea stereospecifică a izoprenului*, Editura Academiei R.S.R., Bucureşti, 1979.

Partea a doua
REOLOGIE MACROMOLECULARĂ
OBIECTUL REOLOGIEI

Reologia, definită ca sistem de cunoştinţe şi preocupări privind deformarea sau curgerea materiei, corelează o arie complexă de procese elementare şi fenomene particulare, susceptibile de investigaţii şi legităţi proprii.

Începuturile existenţei acestui domeniu cu importante aplicaţii în activitatea practică imediată, identificat cu ştiinţa deformării corpurilor, sau a curgerii lor într-o accepţiune spaţio-temporală de riguroasă interpretare fizico-mecanică, are străvechi rezonanţe social-istorice. Astfel, egipteanul Amenemhet, autorul primelor descrieri cunoscute privind construcţia şi folosirea ceasurilor cu apă, descoperite de el cu aproximativ 16 secole înaintea erei noastre, poate fi considerat drept primul reolog din îndelungata istorie a acestei ştiinţe. El a încercat să măsoare timpul urmărind curgerea apei din diferite vase, fără a ţine seama de influenţa temperaturii, a presiunii şi a altor factori care afectau sensibil măsurarea corectă a intervalelor de timp. O asemenea preocupare, ca şi altele de acelaşi gen, au suscitat într-o mai mică măsură interesul filozofilor şi matematicienilor Greciei sau Romei antice, care meditau asupra originii vieţii, lucrurilor din natură etc. în afara laturilor lor practice.

Istoria reologiei începe să se contureze în epoca Renaşterii, cînd apar condiţii mai propice ştiinţei decît în evul mediu, evidenţiind, printre altele, cercetările remarcabile iniţiate de Leonardo da Vinci, la jumătatea secolului al XVI-lea, cu privire la curgerea apei prin conducte şi sisteme de canalizare.

În secolul al XVII-lea, studiile reologice capătă o anumită dezvoltare datorită contribuţiilor lui Galilei, şi mai tîrziu ale lui Hooke, la elucidarea unor aspecte ale elasticităţii corpurilor solide; la acea epocă se constatase deja proporţionalitatea tensiunilor mecanice în solidele elastice cu deformaţiile, iar Newton stabilise pentru lichide proporţionalitatea rezistenţei lor la curgere cu viteza de alunecare a straturilor de lichid.

Mai tîrziu, în secolul al XIX-lea, Poiseuille relevă curgerea laminară a lichidelor în tuburi, formulînd legea care îi poartă numele. Cercetările în domeniul reologiei au luat un avînt treptat în deceniile următoare, ajungîndu-se în prezent la un sistem de cunoştinţe şi informaţii de specialitate, cuprinse organizat în numeroase lucrări ştiinţifice de profil.

Reologia modernă, conţinutul şi nivelul său ştiinţific se leagă incontestabil de numele şi activitatea lui Bingham, socotit pe drept cuvînt părintele acesteia. Dealtfel, Bingham este cel care a dat domeniului numele de *reologie*, subliniind astfel caracterul ei fundamental de *ştiinţă a curgerii corpurilor*.

*

Este necesar de precizat, chiar de la început, că fenomenul numit *curgere* în contextul preocupărilor științifice ale reologiei, constă în dezvoltarea continuă și ireversibilă a deformării unui corp sub acțiunea unor forțe finite. În solide, acest fenomen poartă denumirea de *curgere plastică*, pe cînd în lichide se numește *curgere vîscoasă*.

Domeniul actual al reologiei este mult mai complex, dacă se ține seama că el include aproape toate aspectele investigării științifice ale deformării materiei, în timp scurt sau îndelung, sub acțiunea unor solicitări generatoare de tensiuni interne. Într-un sens mai larg, reologia vizează cunoașterea aprofundată a reacției intime sau a răspunsului materialelor la acțiunea unor forțe externe.

Reologia macromoleculară, prin însușirile remarcabile ale sistemelor polimere, face parte integrantă și ilustrează specific domeniul mai vast al reologiei propriu-zise, care se ocupă și de comportarea reologică a substanțelor macromoleculare.

Compușii macromoleculari se situează, prin particularitățile lor reologice și prin proprietățile reonome, între cele două extreme ale comportării reologice simple, care sînt proprii *fluidului newtonian* și *solidului hookeean*.

De obicei, acțiunea deformantă este deformația de echilibru caracterizată de intercompensarea tensiunilor interne și externe. Se știe că majoritatea solidelor manifestă diversificat răspunsul elastic la acțiunea deformantă, în funcție de natura chimică și de structura moleculară a acestora. Astfel, cel mai simplu corp sau mediu elastic este *solidul elastic hookeean*, în cazul căruia deformația produsă este proporțională cu mărimea forței deformante.

Există și *materiale nehookeene* care reacționează elastic, fără o relație liniară între deformație și solicitarea deformantă.

În mediile lichide, deformarea continuă și după încetarea acțiunii deformante, astfel încît nu mai poate fi vorba de o deformație de echilibru. Forțele interne de frecare din lichide se opun deformației, a cărei viteză este astfel retardată, făcînd posibilă stabilirea echilibrului numai atunci cînd viteza deformației devine constantă, așa cum se întîmplă în cazul lichidelor cu anumite însușiri. *Lichidul newtonian* este fluidul pentru care viteza de deformare este proporțională cu tensiunea aplicată.

Cele mai multe fluide manifestă o dependență neliniară de tensiune, fiind numite *fluide nenewtoniene*. Majoritatea polimerilor sintetici în soluții și în topituri prezintă particularități de curgere nenewtoniană, dependente de factori influenți, ca temperatura, concentrația etc.

Deformația elastică hookeeană constituie doar un punct de plecare în domeniul corpului solid, tot așa cum curgerea newtoniană a lichidelor apare ca o particularizare ideală a unei importante clase de proprietăți mecanice ale fluidelor vîscoase. Între cele două limite ale reacțiilor elastice și fluid-vîscoase se află un întreg spectru de combinații ale acestor tipuri de comportări de bază ale materialelor. Există astfel *reacția plastică*, în care materialul se deformează în mod asemănător cu un solid elastic atît timp cît tensiunea aplicată nu depășește o anumită valoare, numită *limită de curgere*. Dacă tensiunea aplicată depășește această limită, materialul se comportă ca un fluid vîscos. Astfel de materiale sînt, de exemplu, vopselele sau lacurile. O altă clasă importantă o constituie *fluidele viscoelastice*, a căror comportare apare ca o combinație între reacția elastică și cea fluid-vîscoasă.

Analiza tipurilor de răspuns ale materialului cere să se precizeze faptul că într-o experiență dată, răspunsul depinde atît de natura materialului, cît și de

factorul timp. Astfel, apa se comportă ca un fluid newtonian în experiențele obișnuite, dar, dacă este supusă unor vibrații cu frecvență foarte înaltă, în ea încep să se propage unde ca și într-un corp solid. Cauza acestei aparente schimbări de comportare constă în faptul că răspunsul materialului este în esență de natură moleculară, incluzînd pe de o parte deformarea legăturilor intermoleculare, iar pe de alta — deplasarea moleculelor —, unele în raport cu altele. În general, o tensiune se poate solda cu deformarea legăturilor din molecule, deplasările lor fiind foarte mici. Fenomenul de curgere a moleculelor presupune un timp considerabil mai lung. Astfel, într-un cîmp de tensiuni aplicate foarte rapid, ca în cazul unor vibrații de înaltă frecvență, tensiunea se poate anula înainte ca moleculele să fi avut timp să se deplaseze apreciabil; în acest caz, este amorsat doar mecanismul elasticității. Studiul complex al proprietăților reologice implică menționarea condițiilor de cercetare a materialului.

Cunoașterea caracteristicilor și a proprietăților fizico-mecanice presupuse în abordarea reologică a stării comportamentale a materialelor polimere ajută, pe de altă parte, și tehnologia modernă de prelucrare a acestora.

Particularitățile de structură moleculară și proprietățile reologice ale materialelor polimere se corelează teoretic și experimental în studii care vizează cu precădere mecanisme intime și interdependențe de tipul deformație-tensiune. *Elasticitatea* și *înalta elasticitate* a unor medii reprezintă doar cîteva din multiplele și variatele manifestări concrete de stare sau de răspuns ale materialelor clasice ori moderne.

Studiul reologic al proprietăților mecanice relevă numeroase caracteristici structural-morfologice care influențează aceste proprietăți, concomitent cu procesele elementare proprii curgerii și deformării materiei.

Reologia sistemelor macromoleculare, cu structuri și morfologii intime atît de particulare, reliefează rolul entităților și subentităților structurale în cadrul mecanismelor de interacțiune care stau la baza interpretării molecular-cinetice, sau hidrodinamice, a uneia sau alteia din diversele comportări fizice ale materialelor polimere. Moleculele de bază se deplasează foarte puțin în limitele legăturilor lor chimice în lanțul macromolecular, contribuind la schimbarea poziției acestuia față de celelalte macromolecule ale sistemului în stare de curgere.

Transformările structurale și morfologice sînt strîns legate, în curgerea vîscoasă, de microdeformabilitatea ireversibilă a entităților, de distorsionarea conformațiilor de echilibru, ca și de procesele de rotamerizare, concurente în ansamblul mișcărilor micro- și macrobrowniene, proprii sistemului reologic. Înscrierea proceselor elementare în fenomenele macroscopice, proprii curgerii, depinde — evident, de la caz la caz — de natura fizico-chimică a materialului. Comportarea reologică a unui sistem poate ilustra caractere atît de solid cît și de lichid, chiar și atunci cînd deformarea și viteza de deformare sînt infinitezimale. Astfel, un sistem solid, dar nu prea rigid, se deformează constant și lent în prezența unor solicitări sau tensiuni constante în intervale îndelungi de timp, manifestînd comportarea denumită *fluaj*, caracterizată de deformări și viteze de deformare infinitezimale. Starea de fluaj a unui material este concludent descrisă de *teoria viscoelasticității liniare*.

Comportamentul reologic al polimerilor implică unele fenomene particulare, care evoluează și se explică pe baza anumitor mecanisme moleculare. Aceste fenomene și mecanismele moleculare esențiale, asociate lor, privesc:

— *elasticitatea hookeeană*, caracterizată de mișcarea restrictivă a segmentelor de lanț, cu deformarea ușoară a legăturilor și a unghiurilor dintre legături.

O asemenea elasticitate se manifestă în sistemele sau materialele similare sticlei;

— *elasticitatea înaltă* sau *cauciucoasă*, remarcabilă prin libertatea de mişcare locală a entităţilor de bază, asociată cu mişcarea microbrowniană a segmentelor de lanţ. În acest caz, mişcarea macrobrowniană a macrolanţurilor este împiedicată de prezenţa unei structuri de reţea, difuză în masa polimerului;

— *viscoelasticitatea*, caracterizată de deformaţia ireversibilă şi dependenţa de timp a unui sistem macromolecular, asociată cu distorsionarea macrolanţurilor ca urmare a mişcării segmentelor activate, capabile totodată şi de rotaţii interne.

Descrierea stărilor comportamentale şi a proprietăţilor mecanice ale polimerilor amorfi se face, de regulă, evidenţiind rolul acestor fenomene şi procese elementare.

Proprietăţile mecanice ale polimerilor semicristalini, dependente primordial de existenţa şi de particularităţile domeniilor cristaline dispersate în matricea amorfă, pot fi deduse parţial din studiul comportării reologice a polimerilor amorfi. În studiul reologic modern al polimerilor cristalini sînt relevate sistematic caracteristicile structural-morfologice care explică riguros proprietăţile lor mecanice.

Mezomorfismul unor polimeri sau comportarea lor de cristale lichide prezintă de asemenea interes deosebit din punct de vedere reologic.

Capitolul VI

TEORIA FENOMENOLOGICĂ A COMPORTĂRII MECANICE PROPRII SISTEMELOR MACROMOLECULARE

6.1. Proprietăți mecanice specifice polimerilor

Cunoașterea sistematică a caracteristicilor fizico-structurale ale macromoleculelor și prin aceasta, aprofundarea proceselor definitorii ale proprietăților mecanice, exteriorizarea în comportarea și în folosirea materialelor polimere, se află la baza preocupărilor teoretico-practice ale reologiei moderne. Proprietățile mecanice, preponderent remarcabile în comportarea majorității materialelor macromoleculare solide, se identifică adesea cu *elasticitatea* și cu *înalta elasticitate* a acestora. Se știe astfel că în comparație cu metalele, a căror limită de elasticitate la alungire este doar de cîteva procente din lungimea inițială a probei, polimerii sînt capabili de alungiri reversibile care ating, în cazul elastomerilor, chiar și cîteva sute de procente, față de lungimea inițială a probelor. În timp ce mediile deformabile macromoleculare au modulul lui Young de 10^{10} — 10^{11} N/m², unii polimeri elastomeri au același modul de ordinul 10^{5} — 10^{6} N/m².

Curgerea plastică și *elasticitatea remanentă* sînt de asemenea proprietăți mecanice, prezente cu un grad înalt de specificitate în comportarea mecanică a polimerilor.

Cum aceste proprietăți ale polimerilor sînt determinate de structura lor macromoleculară, este interesant în acest context să se urmărească și interconexiunea particularităților cinetico-morfologice cu însușirile mecanice fundamentale ale materialelor polimere destinate prelucrării tehnologice și folosirii practice.

Trebuie remarcat, de asemenea, rolul influent jucat de catenele lungi în polimeri, precum și de legăturile inter- și intracatenare. În acest sens, este necesar să se țină seama de faptul că o moleculă polimeră nu se găsește niciodată izolată și că ea se află în interacțiune cu vecinele sale similare, fie că participă la determinarea stării condensate a sistemului, fie că se află în soluție. Astfel, în descrierea proprietăților polimerilor trebuie să se ia în considerație și caracterul acțiunilor intermoleculare.

Așa cum s-a mai arătat, proprietățile mecanice ale polimerilor sînt condiționate de existența legăturilor din interiorul aceleiași catene, care sînt mai puternice decît legăturile dintre catene, apărute ca urmare a interacțiunilor intermoleculare.

În cazul ideal, al rotației complet libere în jurul legăturilor de valență, energia internă a moleculei și unghiurile de valență rămîn constante. În același timp, așezarea relativă a diferitelor grupe de atomi din moleculă se schimbă, iar molecula polimeră ia diferite *conformații moleculare*, echivalente din punct de vedere energetic. Modificările de conformație (fig. 56) și variația distanței dintre capetele lanțului polimer afectează entropia acestuia. În asemenea circumstanțe devine posibilă analogia dintre comportarea mecanică a unui polimer ideal și aceea a gazului ideal; în această analogie, parametrului

distanță al extremităților macrolanțului îi corespunde volumul gazului, iar tensiunii din lanțul deformat — presiunea gazului. Se poate afirma că elasticitatea macrolanțurilor ideale și compresibilitatea gazului ideal sînt analoage,

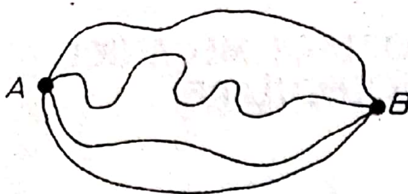


Fig. 56. Conformațiile unui lanț macromolecular.

fiindcă în ambele cazuri au loc numai variații ale entropiei, energia rămînînd constantă. În realitate, orice transformare entropică este, de regulă, însoțită și de efecte energetice.

În studiul proprietăților mecanice ale polimerilor interesează ierarhizarea componentelor forțelor elastice, adică prioritatea condiționării lor de variația energiei interne sau de variația entropiei moleculelor, în cazul elasticității înalte.

Într-un asemenea studiu, este necesar să se țină seama atît de interacțiunea atomilor și a grupelor de atomi, în cadrul aceleiași catene, cît și de grupele de atomi aparținînd catenelor vecine, știind că molecula polimeră nu se află niciodată izolată. De aceea, în procesele de rotamerizare, bariera de potențial este caracterizată, pe de o parte, de simetria lanțului, iar, pe de alta, de elemente de simetrie ale structurii de lanțuri ale polimerului în stare condensată.

6.2. Geometria deformațiilor și a tensiunilor

6.2.1. Caracterul izotrop al deformației unui polimer amorf

După modul acționării forțelor, se disting următoarele tipuri de deformații ale corpurilor amorfe izotrope: 1) alungirea simplă; 2) forfecarea simplă și 3) compresiunea sau comprimarea uniformă.

6.2.1.1. *Alungirea simplă*

În figura 57 este redată schematic alungirea simplă a unei probe convenabil alese. Astfel, o prismă dreaptă, cu dimensiunile x, y, z, decupată dintr-un material elastic izotrop, este supusă acțiunii forțelor egale și contrare F, orientate după direcția axei x. Se consideră că sub acțiunea celor două forțe deformante, proba își schimbă dimensiunile inițiale x, y, z, care devin astfel $x + \Delta x$, $y + \Delta y$ și $z + \Delta z$.

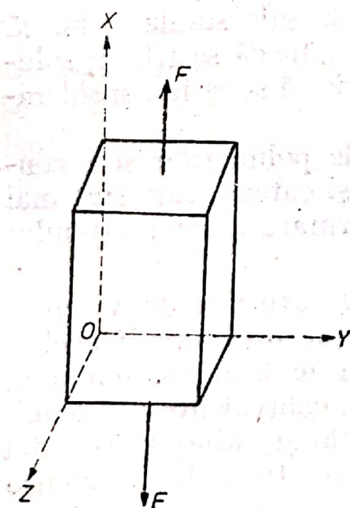


Fig. 57. Acțiunea forțelor în cazul alungirii simple.

Pentru deformații foarte mici, se definesc *deformațiile relative* γ_x, γ_y, γ_z după direcțiile respective x, y și z, în felul următor:

$$\gamma_x = \frac{\Delta x}{x}\,; \quad \gamma_y = \frac{\Delta y}{y}\,; \quad \gamma_z = \frac{\Delta z}{z}. \qquad (258)$$

Se observă că proba suferă pe direcția axei OX o alungire (deformație *pozitivă*), iar pe celelalte două direcții perpendiculare, OY și OZ, contracții laterale (deformații *negative*).

În această deformare, *contracția transversală relativă* (γ_y sau γ_z) este direct proporțională cu *alungirea relativă* (γ_x). Raportul dintre contracția laterală relativă și alungirea longitudinală relativă constituie, prin definiție, *raportul* sau *coeficientul lui Poisson*:

$$\sigma = -\frac{\gamma_y}{\gamma_x} = -\frac{\gamma_z}{\gamma_x}. \tag{259}$$

Coeficientul lui Poisson σ reprezintă una din principalele caracteristici ale corpurilor elastice; el poate lua valori cuprinse între zero — în cazul absenței contracției laterale — și 0,5 — în cazul elasticității ideale, adică atunci cînd sub acțiunea unei forțe deformante de întindere, volumul rămîne practic constant. Pentru majoritatea materialelor cauciucoase, mărimea σ este apropiată de 0,5. Majoritatea materialelor cristaline și sticloase sînt caracterizate prin $1/4 \lesssim \sigma \lesssim 1/3$.

În limitele unei asemenea deformări, denumită și *întindere simplă*, se definește *tensiunea de întindere* f_a, dată de raportul dintre forța de întindere F și aria A a secțiunii transversale a probei:

$$f_a = \frac{F}{A}, \qquad (A = y \cdot z). \tag{260}$$

Alungirea simplă a mediilor elastice este subordonată *legii lui Hooke*, potrivit căreia tensiunea și deformația sînt proporționale:

$$f_x = \mathscr{E} \gamma_x, \tag{261}$$

unde $\mathscr{E}$ reprezintă modulul de elasticitate sau modulul lui Young, fiind una din principalele constante de material care caracterizează elasticitatea corpurilor, a polimerilor amorfi și cristalini.

6.2.1.2. *Forfecarea simplă*

În figura 58 este ilustrată producerea forfecării simple. Prisma dreaptă, de dimensiuni x, y, z, este considerată fixată prin baza sa de arie xy. Pe fața opusă bazei acționează pe direcția x forța tangențială F, care dă naștere unor

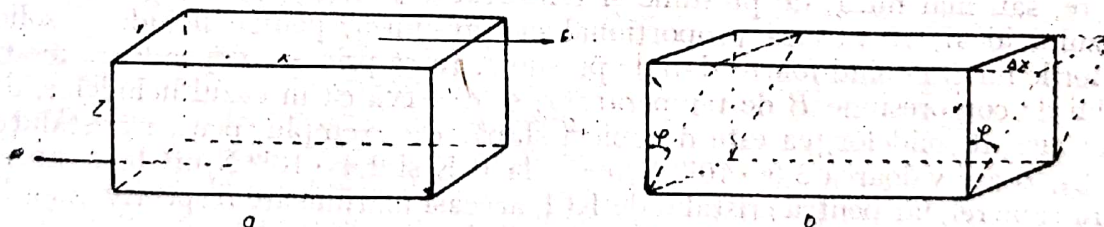


Fig. 58. Forfecarea simplă.

deformații de forfecare sau de alunecare a diferitelor straturi paralele cu baza xy. *Deformația de forfecare* se definește, din geometria figurii, prin relația:

$$\gamma = \frac{\Delta x}{y} = \mathrm{tg}\ \varphi; \tag{262}$$

pentru deformații mici, $\mathrm{tg}\ \varphi \simeq \varphi$, deci $\gamma \simeq \varphi$.

Analog definiţiei anterioare se exprimă *tensiunea de forfecare* f_φ, ca fiind raportul dintre forţa F_φ şi aria secţiunii transversale $A=xy$:

$$f_\varphi = \frac{F_\varphi}{A}.$$

Tensiunea de alunecare şi deformaţia de forfecare sînt legate în acest caz prin *legea lui Hooke*

$$f_\varphi = G \cdot \gamma, \tag{263}$$

unde G reprezintă *modulul de forfecare* al materialului elastic considerat.

Legea lui Hooke, exprimată sub formele (261) şi (263), este valabilă numai pentru deformaţii foarte mici. Multe sticle şi medii cristaline nu pot fi supuse decît unor deformaţii de alungire sau de forfecare foarte mici, pentru a se evita producerea ruperii sau a apariţiei altor *efecte neelastice ireversibile*. Pentru aceste sisteme, studiul proprietăţilor elastice la întindere sau forfecare trebuie să se limiteze la deformaţii relative mici, de ordinul 10^{-3} %.

6.2.1.3. *Compresiunea uniformă*

Dacă un corp elastic izotrop, de volum V, este supus unei presiuni uniforme p şi dacă în aceste condiţii are loc o micşorare a volumului, ΔV, atunci variaţia relativă a volumului $\Delta V/V$ este proporţională cu presiunea:

$$\frac{\Delta V}{V} = \beta \cdot p; \tag{264}$$

factorul de proporţionalitate β reprezentînd *compresibilitatea* corpului; se defineşte ca *modul de compresibilitate* $1/\beta = B$.

Modulul de compresibilitate B reprezintă o măsură a rezistenţei mecanice a mediului supus compresiunii; astfel, materialele greu compresibile se caracterizează prin valori mari ale lui B. Se ştie că B pentru gazul ideal, comprimat la presiunea de 1 atm, are o valoare foarte mică: $1{,}013 \cdot 10^5$ N/m². Majoritatea lichidelor la presiunea atmosferică au modulul de compresibilitate de ordinul 10^9 N/m². Modulul de compresibilitate al solidelor foarte greu compresibile, — ca diamantul, rodiul, wolframul sau iridiul —, are la presiunea atmosferică valori pentru B ce depăşesc 10^{11} N/m².

Valorile modulului B pentru diferite substanţe depind, într-o măsură mai mare, sau mai mică, de presiune şi temperatură. Astfel, în timp ce în cazul gazului ideal, B variază proporţional cu presiunea, pentru lichide şi solide valorile lui B depind foarte slab de presiune. În ce priveşte dependenţa modulului de compresiune B de temperatură, se observă că în cazul lichidelor, dar mai ales al solidelor, ea este de obicei slabă. De exemplu, pentru cristalul de NaCl, B are valoarea $3{,}0 \cdot 10^{10}$ N/m² — la 0 K şi $2{,}4 \cdot 10^{10}$ N/m² la temperatura camerei, iar pentru cristalul de KCl, aceeaşi mărime are respectiv valorile: $2{,}1 \cdot 10^{10}$ N/m² şi $1{,}8 \cdot 10^{10}$ N/m².

6.2.1.4. *Corelarea caracteristicilor elastice ale corpurilor izotrope*

Constantele de material ale mediilor elastice izotrope se leagă între ele prin următoarea relaţie [1]:

$$\mathscr{E} = 3\,B\,(1 - 2\,\sigma) = 2(1 + \sigma)\,G. \tag{265}$$

Se observă că numai două din cele patru constante elastice, $\mathscr{E}$, B, G şi σ, sînt independente.

Este interesant de urmărit modul în care variază rapoartele $\mathscr{E}/B$ și G/B pentru diferitele valori ale coeficientului lui Poisson; dependența lui B de parametrii moleculari fundamentali p și T a fost semnalată. În tabelul 6 sînt date aceste rapoarte pentru diferitele valori ale lui σ.

Tabelul 6

σ	$\mathscr{E}/B$	G/B	$\mathscr{E}/G$	
0,20 0,333	1,8 1,0	0,75 0,375	2,4 2,666	Domeniul mediilor cristaline și al sticlelor
0,4996 0,50	0,0024 0,000	0,008 0,000	2,9992 3,00	Domeniul materialelor cauciucoase

Se observă că în cazul cauciucului, de exemplu, modulul de forfecare este mult mai mare decît modulul de compresibilitate. Din punct de vedere fizic, aceasta înseamnă că materialul răspunde ușor la tensiunile de forfecare, dar este foarte puțin compresibil.

6.2.2. Geometria tensiunilor

Forțele externe care acționează la suprafața unui corp se transmit în interiorul acestuia, încît fiecare element de volum al corpului le transmite specific elementelor vecine.

6.2.2.1. *Starea de tensiune a unei arii elementare*

Se consideră aria elementară dA supusă acțiunii unor forțe orientate pe ambele ei fețe; vectorul forță poate fi descompus arbitrar după trei axe de coordonate, în așa fel încît componentele sale să fie normale, sau tangențiale la arie. *Tensiunea într-un punct*, ca măsură a acestor forțe, este determinată complet atunci cînd mărimea și direcția forței care acționează pe elementul de arie dA sînt cunoscute, pentru o orientare dată a ariei. Se arată că pentru determinarea completă a acțiunii forțelor exterioare sînt necesare șase componente ale tensiunii.

Dacă elementul de arie dA este orientat perpendicular pe direcția axei OX (fig. 59), forța rezultantă care acționează asupra acestui element poate fi descompusă în trei componente, paralele cu direcțiile OX, OY și OZ; notăm tensiunile corespunzătoare cu τ_{xx}, τ_{xy}, τ_{xz}.

Tensiunea τ_{xx} — normală la aria dA — produce întinderea probei, constituind *componenta de întindere*; τ_{xy} și τ_{xz} fiind tangențiale, au efecte de *componente de forfecare.*

Atunci cînd elementul de arie dA este orientat perpendicular pe direcția OY, forța acționînd asupra lui poate fi descompusă în trei componente care, raportate la unitatea de suprafață, pot fi reprezentate prin τ_{yx}, τ_{yy}, τ_{yz}.

În mod asemănător, pentru cazul orientării elementului de arie dA, normal pe direcția OZ, se definesc încă trei componente: τ_{zx}, τ_{zy} și τ_{zz}.

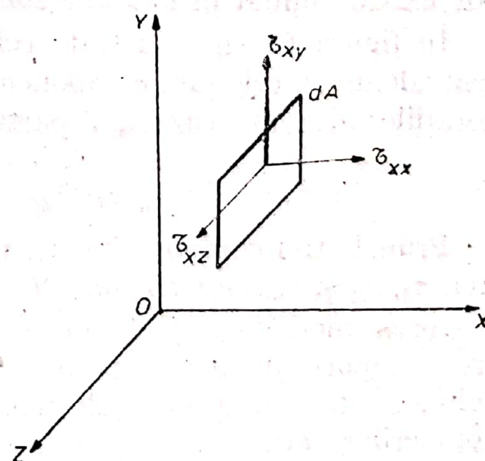


Fig. 59. Elementul de arie și componentele forței care acționează asupra sa

Se observă că forța care acționează asupra unui element de arie orientat oblic în sistem se exprimă cu ajutorul acestor nouă componente. Trebuie remarcat, de asemenea, că: $\tau_{xy} = \tau_{yx}$, $\tau_{yz} = \tau_{zy}$ și $\tau_{xz} = \tau_{zx}$. Se deduce astfel că starea de tensiune într-un punct este definită complet prin valorile celor șase componente: τ_{xx}, τ_{yy}, τ_{zz}, τ_{yz}, τ_{xz} și τ_{xy}.

6.2.2.2. *Starea de tensiune a unui volum elementar*

Sensul fizic al acestor componente ale tensiunii rezultă clar considerînd forțele care acționează asupra unui volum elementar cubic.

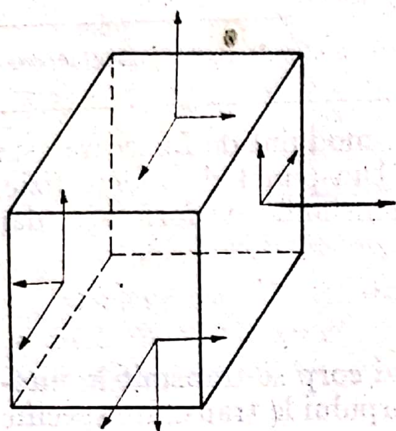


Fig. 60. Componentele forței pe fețele unui cub elementar.

Pentru ca starea de tensiune să fie aplicabilă sistemelor macromoleculare, este necesar ca elementul de volum să fie suficient de mare în comparație cu dimensiunile relativ mari ale moleculelor polimere, astfel încît să poată fi considerat mediu continuu. Pe de altă parte, ținînd seama de variația valorii tensiunilor în interiorul corpului, elementul de volum considerat trebuie să fie mic în comparație cu un anumit domeniu în care există o diferență apreciabilă a tensiunilor; îndeplinirea acestei condiții supune volumul considerentelor uzuale de analiză infinitezimală.

Fie elementul de volum cu muchiile orientate paralel cu axele OX, OY și OZ (fig. 60). În cazul unei probe tensionate vor exista, în general, forțe care acționează pe cele șase fețe ale elementului de volum $dx \cdot dy \cdot dz$. Fiecare din aceste forțe se descompune în trei componente carteziene. Pentru a descrie complet starea de tensiune a acestui element de volum este necesar astfel să se cunoască $6 \times 3 = 18$ componente ale forței.

Într-un sistem lipsit de accelerație, cele 18 componente ale forței satisfac obligatoriu anumite relații: astfel, atît forța rezultantă care acționează asupra elementului de volum pe fiecare direcție, cît și momentul rezultant de rotație în jurul fiecărei axe trebuie să fie nule. Rezultă așadar că aceste componente ale forței care acționează la un moment dat asupra unui element de volum pot exista numai în *anumite combinații echilibrate*.

În figura 61 sînt ilustrate cele șase combinații ale forțelor „echilibrate" echivalente cu cele șase componente ale tensiunii definite anterior, folosindu-se notațiile adecvate cazurilor particulare:

$$\tau_1 = \tau_{xx},\ \tau_2 = \tau_{yy},\ \tau_3 = \tau_{zz},\ \tau_4 = \tau_{xy},\ \tau_5 = \tau_{xz} \text{ și } \tau_6 = \tau_{yz}.$$

Primele trei componente, τ_1, τ_2 și τ_3, sînt *tensiuni de întindere*, iar celelalte trei, τ_4, τ_5 și τ_6, sînt *tensiuni de forfecare*.

Acest mod de a pune problema în legătură cu componentele forfecării are o importanță deosebită în mecanica polimerilor: curgerea unui material polimer este condiționată de tensiunile de forfecare, iar elasticitatea înaltă a polimerilor cauciucoși depinde, de asemenea, de aceste tensiuni. Adesea, este mai util să se descrie starea de tensiune a unui astfel de material prin valorile componentelor de forfecare decît prin mărimea componentelor de întindere.

6.2.3. Geometria micilor deformaţii

Sub acţiunea unui sistem de forţe echilibrate, un corp suferă un anumit tip de deformaţie. În cazul corpurilor perfect elastice, deformaţiile apar instantaneu şi dispar atunci cînd tensiunea este înlăturată. În cazul unui lichid vîscos,

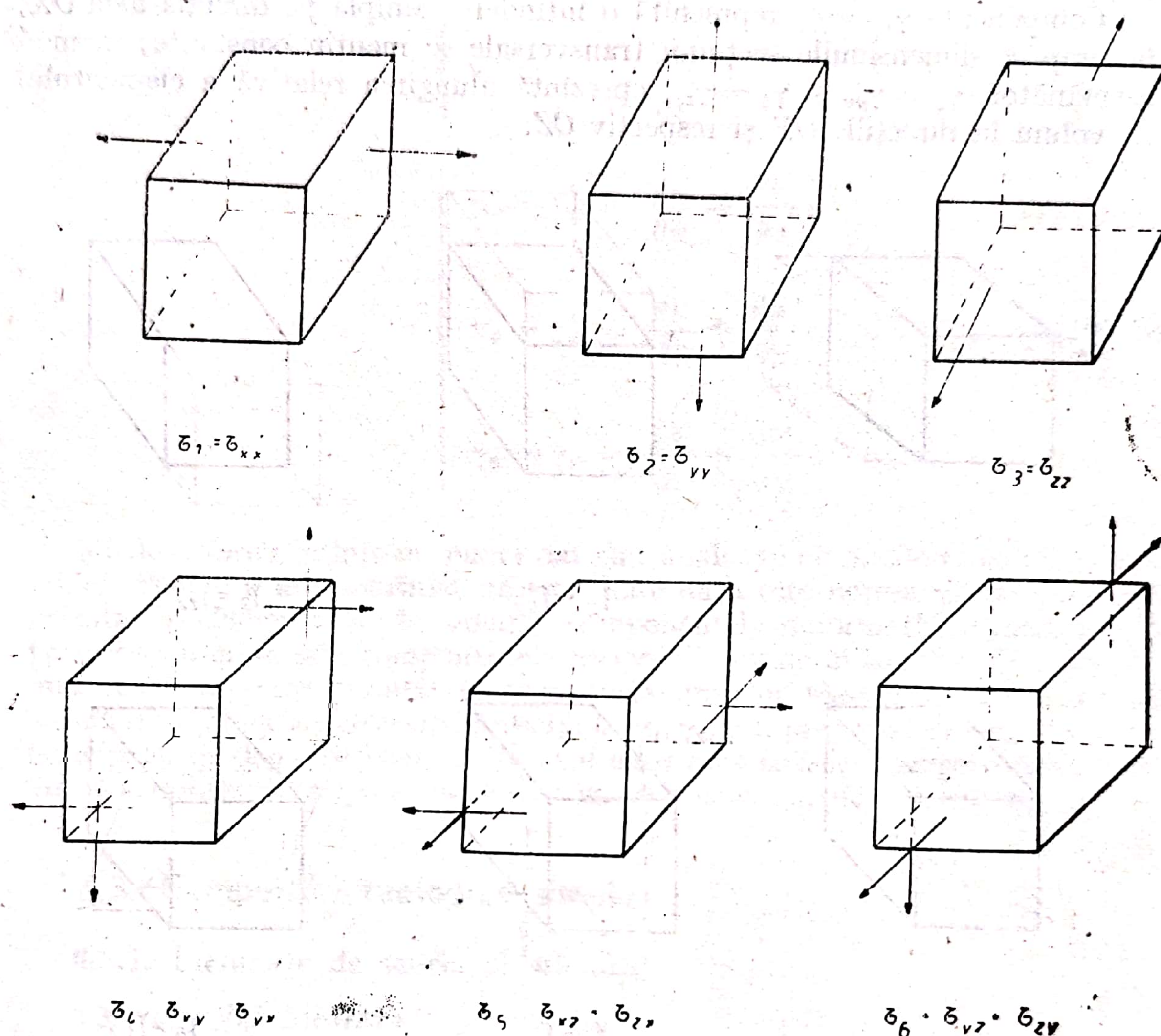


Fig. 61. Diferitele combinaţii ,,echilibrate'' ale componentelor tensiunii care acţionează asupra unui volum elementar cubic.

supus prin curgere tensiunilor de forfecare, în timpul acţiunii acestora se produc deformaţii crescînde, care mai continuă şi după dispariţia tensiunii.

În cazul general, ca o consecinţă imediată a stării de tensionare a unui mediu deformabil, aşezarea relativă a particulelor se schimbă faţă de cea anterioară deformaţiei.

Dacă x, y, z sînt coordonatele de poziţie ale unei particule înainte de deformare, iar $(x+u)$, $(y+v)$, $(z+w)$ — coordonatele noii poziţii ocupate după deformare, atunci vectorul $\vec{i}\cdot u+\vec{j}\cdot v+\vec{k}\cdot w$ reprezintă *deplasarea* particulei ca atare. Geometria deformaţiei este complet definită dacă u, v şi w sînt cunoscute în funcţie de x, y şi z. Pentru a determina pe u, v şi w în funcţie de x, y şi z, este necesar să se examineze mai întîi comportarea unui element de volum. Sensul fizic al deformării se desprinde observînd că atunci cînd o probă, în

ansamblu, se întinde, se îndoaie, sau se răsucește, fiecare element de volum al său trebuie să sufere anumite schimbări de formă. Această schimbare relativă de formă a unui element de volum definește *deformația* într-un punct dat. O mică deformație, la fel ca și tensiunea într-un punct, poate fi descompusă în șase componente, așa cum se arată în figura 62.

Componenta $\gamma_1 = \gamma_{xx}$ reprezintă o întindere simplă pe direcția axei OX, în timp ce dimensiunile secțiunii transversale se mențin constante; în mod asemănător, $\gamma_2 = \gamma_{yy}$ și $\gamma_3 = \gamma_{zz}$ reprezintă alungirea relativă a elementului de volum în direcțiile OY și respectiv OZ.

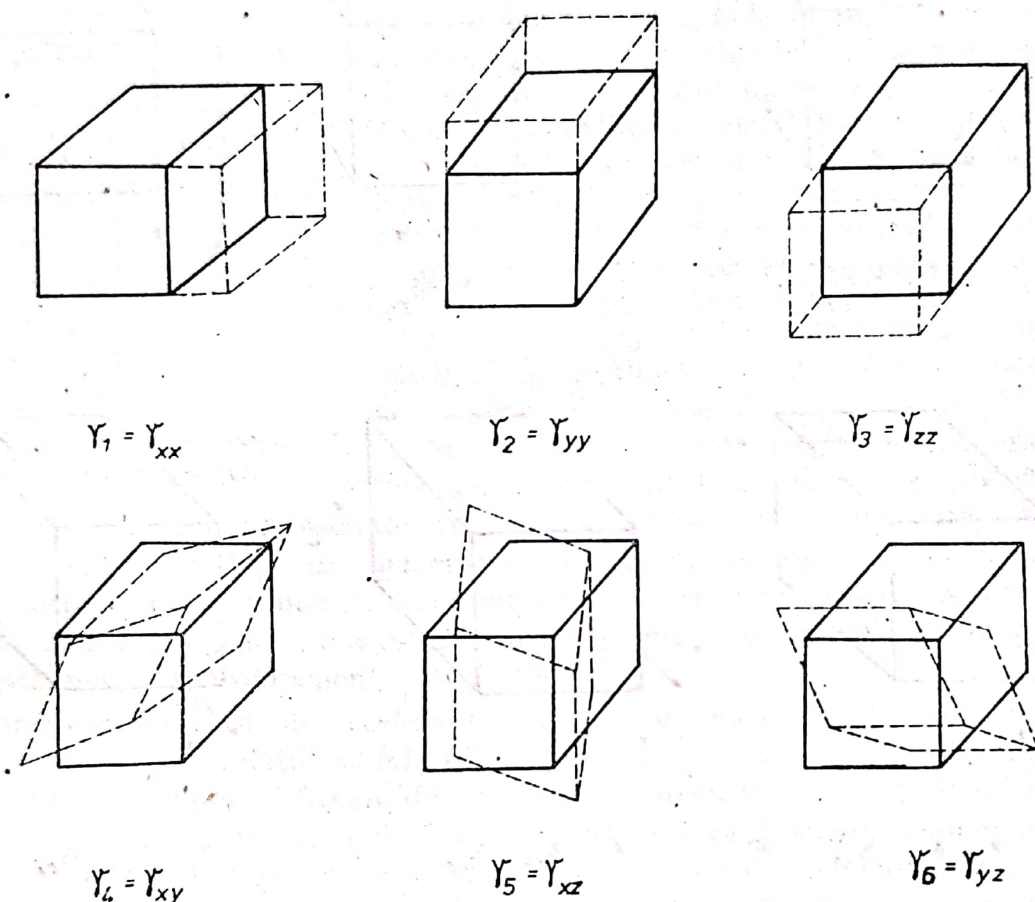


Fig. 62. Componentele deformației.

Componenta $\gamma_4 = \gamma_{xy}$ reprezintă o deformație de forfecare în planul XY, adică în jurul axei OZ. Fețele XY ale elementului de volum cubic se transformă, în urma deformării, în paralelograme. Una din diagonale se alungește, în timp ce cealaltă se scurtează. Mărimea deformației de forfecare este dată de deformația unghiulară exprimată în radiani, reprezentată chiar de complementul unghiului ascuțit al paralelogramului. Deformațiile de forfecare în planurile XZ și YZ sînt, respectiv, γ_5 și γ_6.

O probă suferă o deformare cînd apar variații ale deplasării (u, v, w) în raport cu poziția inițială (x, y, z). În caz contrar, dacă deplasarea este constantă în tot domeniul examinat, volumul dat se deplasează pur și simplu, fără variația formei inițiale. Deci deformarea poate fi descrisă ca fiind *variația deplasării cu poziția.*

Componentele deformaţiei simple se exprimă matematic prin:

$$\begin{cases} \gamma_1 = \gamma_{xx} = \dfrac{\partial u}{\partial x}, \\ \gamma_2 = \gamma_{yy} = \dfrac{\partial v}{\partial y}, \\ \gamma_3 = \gamma_{zz} = \dfrac{\partial w}{\partial z}; \end{cases} \tag{266 a}$$

$$\begin{cases} \gamma_4 = \gamma_{xy} = \dfrac{\partial u}{\partial y} + \dfrac{\partial v}{\partial x}, \\ \gamma_5 = \gamma_{xz} = \dfrac{\partial u}{\partial z} + \dfrac{\partial w}{\partial x}, \\ \gamma_6 = \gamma_{yz} = \dfrac{\partial v}{\partial z} + \dfrac{\partial w}{\partial y}. \end{cases} \tag{266 b}$$

Micile deformaţii într-un punct dat sînt analoage cu micile tensiuni în acel punct. Pentru a afla mărimea acestor deformaţii este necesar să se cunoască orientarea elementului de volum; componentele deformaţiilor mici pot fi perfect exprimate prin componentele întinderii, numai în cazul în care şi volumul elementar este orientat în mod corespunzător. Aceste componente ale întinderii se numesc *deformaţii principale* ($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$), prin analogie cu tensiunile principale. Se demonstrează că *în cazul unui corp izotrop, perfect elastic, direcţiile tensiunilor principale coincid cu cele ale deformaţiilor principale.*

6.3. Comportări reologice simple

6.3.1. Elemente de teoria elasticităţii

6.3.1.1. *Solid hookeean*

În geometria lui Euclid se considera, de exemplu, că un triunghi dintr-un material solid poate fi transportat dintr-un loc în altul fără modificarea formei, admiţîndu-se astfel într-un concept ideal, existenţa solidului rigid. În mecanica mediilor continue deformabile şi în special, în concepţia lui Hooke (1696) intervine însă ca noţiune fundamentală *elasticitatea corpului solid.*

Hooke a găsit că un arc metalic sau un fir de sîrmă, sub acţiunea forţelor (greutate, sarcină, solicitare mecanică), suportă alungiri proporţionale cu mărimea forţelor deformante. În termenii legii lui Hooke generalizate, se defineşte *solidul hookeean* care se subordonează, în anumite limite, legii de proporţionalitate menţionate.

Forma cea mai simplă a legii lui Hooke,

$$f = C_m \cdot \gamma,$$

corelează cîteva din mărimile definitorii ale unei experienţe date. Astfel, sub acţiunea unei forţe de întindere F, lungimea iniţială l_0 a unui fir de sîrmă se

alungeşte cu Δl, devenind $l = l_0 + \Delta l$. Un fir din acelaşi material, dar de lungime iniţială $2 \cdot l_0$, suferă sub acţiunea aceleiaşi forţe o alungire $2 \cdot \Delta l$. În aceste două cazuri, ca şi în celelalte similare, pentru care se constată că $\frac{n \cdot \Delta l}{n l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} =$ const., procesul fizic comun alungirilor de acest tip este caracterizat de mărimea constantă $\Delta l/l_0$, numită *alungire relativă*.

Ştiind că forţa F acţionează lăsînd practic neschimbată aria secţiunii transversale A a firului, în condiţiile deformării elastice se defineşte *efortul unitar* $f = F/A$, ca măsură a acţiunii deformante, constantă în limite finite. Legea lui Hooke pentru deformări elastice, caracterizate de „întinderea" l/l_0, relevă, prin intermediul coeficientului de material C_m, proporţionalitatea dintre efortul unitar f şi măsura deformaţiei $\gamma = \Delta l/l_0$. Deformaţia relativă caracterizează numeric sau procentual materialul din care este făcută proba supusă încercării mecanice.

Legea lui Hooke, valabilă pentru diferite materiale, inclusiv polimere, corelează satisfăcător datele experimentale cu geometria micilor deformaţii; interpretarea fizico-structurală a mecanismelor moleculare, proprii deformabilităţii materialelor, comportă teorii matematice şi abordări experimentale, adesea laborioase.

6.3.1.2. *Relaţii între tensiune şi deformaţie într-un corp elastic ideal. Cazul tensiunilor omogene*

Un mediu izotrop, perfect elastic, se caracterizează prin aceea că proprietăţile sale mecanice nu depind în nici un fel de timp; pentru un astfel de material, există o relaţie liniară între tensiune şi deformaţie, cel puţin în cazul micilor deformaţii.

Considerînd un cristal izolat, raportat la un sistem de axe de coordonate solidar cu reţeaua cristalină, se admite că elementele de volum cubice, folosite la corelarea tensiunilor şi deformaţiilor în diferite puncte, sînt orientate paralel cu axele acestui sistem de coordonate.

Pentru fiecare din cele şase componente ale tensiunii există cîte o componentă corespunzătoare a deformaţiei. Totuşi, nu este posibil să se asocieze convenabil o componentă a tensiunii componentei corespunzătoare a deformaţiei. De exemplu, o tensiune pură τ_1 nu produce de fiecare dată o deformaţie pură γ_1; în acest caz, prima componentă a tensiunii produce o alungire simplă pe direcţia OX, dar în acelaşi timp şi o contracţie în direcţiile OY şi OZ.

Deformaţiile de forfecare pot fi şi ele, în general, corelate cu orire tip de tensiune. Se poate afirma, în acest sens, că un anumit tip de deformaţie nu este produsă obligatoriu de o anumită tensiune corespunzătoare; ea poate fi produsă de oricare din componentele acesteia. Pentru exprimarea exactă a mărimii deformaţiei trebuie să se ţină seama de totalitatea componentelor tensiunii care acţionează asupra corpului la un moment dat. Astfel, cele şase componente ale deformaţiei se pot exprima:

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= K_{11}\tau_1 + K_{12}\tau_2 + K_{13}\tau_3 + K_{14}\tau_4 + K_{15}\tau_5 + K_{16}\tau_6, \\ \gamma_2 &= K_{21}\tau_1 + K_{22}\tau_2 + K_{23}\tau_3 + \cdots\cdots + K_{26}\tau_6, \\ &\vdots \\ \gamma_6 &= K_{61}\tau_1 + K_{62}\tau_2 + K_{63}\tau_3 + \cdots\cdots + K_{66}\tau_6. \end{aligned} \tag{267}$$

Coeficientul K este inversul modulului de elasticitate ($K = 1/\mathscr{E}$) și se numește *complianță*; el caracterizează o anumită maleabilitate moleculară și constituie o constantă a deformației. După cum se vede din relațiile (267), deformația totală a unui corp la un moment dat poate fi exprimată prin ansamblul constantelor K_{ij}.

Ecuațiile (267) pot fi transcrise în formă inversă, dîndu-se posibilitatea de a exprima tensiunea ca sumă a tuturor componentelor deformației respective:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \mathscr{E}_{11}\gamma_1 + \mathscr{E}_{12}\gamma_2 + \mathscr{E}_{13}\gamma_3 + \mathscr{E}_{14}\gamma_4 + \mathscr{E}_{15}\gamma_5 + \mathscr{E}_{16}\gamma_6, \\ \tau_2 &= \mathscr{E}_{21}\gamma_1 + \mathscr{E}_{22}\gamma_2 + \mathscr{E}_{23}\gamma_3 + \cdots + \mathscr{E}_{26}\gamma_6, \\ &\vdots \\ \tau_6 &= \mathscr{E}_{61}\gamma_1 + \mathscr{E}_{62}\gamma_2 + \mathscr{E}_{63}\gamma_3 + \cdots + \mathscr{E}_{66}\gamma_6. \end{aligned} \tag{268}$$

6.3.1.3. *Caracterizarea deformării din punct de vedere energetic*

Lucrul mecanic efectuat pentru a deforma unitatea de volum dintr-un corp solid depinde de toate aceste module elastice $\mathscr{E}_{ij}$ (sau inversele lor K_{ij}) Acest lucru mecanic, sau *energia liberă de deformare*, se exprimă sub forma:

$$F = \sum_i \sum_j (1/2)\, \mathscr{E}_{ij}\gamma_i\gamma_j. \tag{269}$$

Valoarea lui $\mathscr{E}_{ij}$ este dată de $\dfrac{\partial^2 F}{\partial\gamma_i\,\partial\gamma_j}$.

În cazul unei deformații elastice mici, termenul de *energie de deformare* se confundă cu cel de *potențial elastic*. Dacă se ține seama de schimbările termodinamice care apar în materialul deformat, potențialul elastic poate fi identificat cu *energia liberă.*

Identificarea acestui potențial elastic cu energia liberă de deformare este deosebit de importantă în cazul polimerilor.

Se știe că un mediu în echilibru, care nu se află în stare de tensionare, tinde să ia o formă corespunzătoare energiei libere minime; se menționează totuși că este obligatoriu ca acestei valori minime a energiei libere să-i corespundă și valoarea cea mai joasă a energiei potențiale. Este știut că, în general, deformarea contribuie la creșterea energiei libere a sistemului deformat; aceasta se datorează fie unei creșteri a energiei potențiale, fie unei scăderi a entropiei. În cazul cristalelor perfecte, de exemplu, energia liberă crește în timpul deformării datorită exclusiv creșterii energiei potențiale a rețelei. În cazul materialelor cauciucoase, deformarea nu produce variația energiei, care rămîne practic constantă, avînd loc doar o scădere a entropiei. În general, deformarea polimerilor înalți, a elastomerilor nu poate fi pur energetică sau pur entropică; în aceste cazuri variază atît energia internă cît și entropia, iar constantele elastice sînt regăsite în expresii de forma:

$$\mathscr{E}_{ij} = \frac{\partial^2 U(\gamma)}{\partial\gamma_i \cdot \partial\gamma_j} - T\frac{\partial^2 S(\gamma)}{\partial\gamma_i \cdot \partial\gamma_j} = \frac{\partial^2 F(\gamma)}{\partial\gamma_i \cdot \partial\gamma_j}. \tag{270}$$

Într-o asemenea expresie, U reprezintă energia internă, S—entropia, F—energia liberă a cristalului, iar T — temperatura absolută.

6.3.1.4. *Reprezentarea proprietăților elastice ale corpurilor izotrope*

Din sistemele de ecuații (267) și (268) reiese că relațiile care leagă tensiunea și deformația într-un solid elastic pot fi scrise, fie în funcție de cele 36 module de elasticitate ($\mathscr{E}_{ij}$), fie în funcție de cele 36 constante K_{ij} (inversele modulelor de elasticitate). Se remarcă însă că nu toate cele 36 constante sînt independente. Din relația:

$$\mathscr{E}_{ij} = \frac{\partial^2 F}{\partial \gamma_i \cdot \partial \gamma_j} \tag{270'}$$

rezultă:

$$\mathscr{E}_{ij} = \mathscr{E}_{ji}: \ \mathscr{E}_{12} = \mathscr{E}_{21}, \ \mathscr{E}_{23} = \mathscr{E}_{32} \text{ etc.}$$

și (271)

$$K_{ij} = K_{ji}: \ K_{12} = K_{21}, \ K_{23} = K_{32} \text{ etc.}$$

Prin urmare, în cazul cel mai general al unui material anizotrop, starea acestuia poate fi descrisă prin *21 constante elastice independente*, în loc de 36.

Studiul comportării unui corp izotrop, perfect elastic, evidențiază faptul că pentru un astfel de sistem, constantele elastice depind doar de doi parametri independenți. Aceștia sînt așa-numitele *constante Lamé*, redate consacrat prin simbolurile λ și μ.

Modulele de elasticitate fundamentale, caracteristice pentru un corp izotrop, se pot scrie în funcție de λ și de μ, după cum urmează:

$$\begin{aligned} \mathscr{E}_{11} &= \mathscr{E}_{22} = \mathscr{E}_{33} = \lambda + 2\mu, \\ \mathscr{E}_{12} &= \mathscr{E}_{23} = \mathscr{E}_{13} = \lambda, \\ \mathscr{E}_{44} &= \mathscr{E}_{55} = \mathscr{E}_{66} = \mu \end{aligned} \tag{272}$$

(toate celelalte sînt egale cu zero).

În acest caz, relațiile generale (268) dintre tensiuni și micile deformații, pentru un solid elastic izotrop, devin:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= (\lambda + 2\mu) \cdot \gamma_1 + \lambda \gamma_2 + \lambda \gamma_3, \\ \tau_2 &= \lambda \gamma_1 + (\lambda + 2\mu) \gamma_2 + \lambda \gamma_3, \\ \tau_3 &= \lambda \gamma_1 + \lambda \gamma_2 + (\lambda + 2\mu) \gamma_3, \\ \tau_4 &= \mu \gamma_4, \\ \tau_5 &= \mu \gamma_5, \\ \tau_6 &= \mu \gamma_6. \end{aligned} \tag{273}$$

Diferitele constante elastice, definite și discutate în paragraful 2.1 al acestui capitol, se pot exprima în mod simplu numai în funcție de constantele lui Lamé: λ și μ.

Astfel, modulul de elasticitate $\mathscr{E}$ este dat în funcție de λ și de μ prin expresia:

$$\mathscr{E} = \mu \cdot \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu}. \tag{274}$$

Coeficientul lui Poisson σ se poate exprima, la rîndul său, în funcţie de aceleaşi constante, sub forma:

$$\sigma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}. \tag{275}$$

Modulul de compresibilitate B, parametru ce caracterizează proprietăţile elastice ale corpului supus unei compresiuni uniforme, se exprimă în aceiaşi termeni prin relaţia:

$$B = \frac{3\lambda + 2\mu}{3}. \tag{276}$$

Modulul de forfecare G, care leagă tensiunea şi deformaţia de forfecare, se identifică pur şi simplu cu μ:

$$G \equiv \mu. \tag{277}$$

Se poate reţine uşor că oricare două din constantele elastice independente sînt suficiente pentru definirea tuturor celorlalte. De exemplu, este posibil să se exprime toate constantele elastice ale unui corp izotrop în funcţie de modulul de forfecare şi de coeficientul lui Poisson, sau de modulul de compresibilitate şi modulul de forfecare etc. (tabelul 7) [2, 3, 4].

Tabelul 7

Constanta	Constantele elastice exprimate în funcţie de:				
	λ, G	G, σ	$\mathcal{E}, \sigma$	B, G	$\mathcal{E}, G$
λ	λ	$\frac{2G\sigma}{1-2\sigma}$	$\frac{\sigma\mathcal{E}}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}$	$B - \frac{2}{3} \cdot G$	$\frac{G(\mathcal{E}-2G)}{3G-\mathcal{E}}$
$\mu \equiv G$	G	G	$\frac{\mathcal{E}}{2+2\sigma}$	G	G
σ	$\frac{\lambda}{2(\lambda+G)}$	σ	σ	$\frac{3B-2G}{6B+2G}$	$\frac{\mathcal{E}}{2G} - 1$
$\mathcal{E}$	$\frac{3\lambda+2G}{\lambda+G} G$	$2(1+\sigma)G$	$\mathcal{E}$	$\frac{9BG}{3B+G}$	$\mathcal{E}$
B	$\frac{3\lambda+2G}{3}$	$\frac{2G(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)}$	$\frac{\mathcal{E}}{3} \cdot \frac{1}{1-2\sigma}$	B	$\frac{\mathcal{E}G}{3(3G-\mathcal{E})}$

6.3.1.5. *Cazul tensiunilor neomogene*

Studiind în locul volumului infinitezimal, comportarea elastică a unui sistem macroscopic, este necesar să se integreze toate deformaţiile acestui volum elementar pe întregul volum. În această tratare se ţine seama şi de acţiunea forţelor externe.

Starea de tensiune a corpului se exprimă, de obicei, prin următorul sistem de ecuații:

$$\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} + F_x = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2},$$

$$\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} + F_y = \rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}, \tag{278}$$

$$\frac{\partial \tau_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} + F_z = \rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2}.$$

Membrul stîng al acestor ecuații reprezintă suma dintre componentele tensiunii interne și forța externă. Aici, ρ reprezintă densitatea materialului; F_x, F_y și F_z sînt cele trei componente ale forței care acționează pe unitatea de volum a acelui corp, într-un punct dat. Cu alte cuvinte, ecuațiile (278) sînt o expresie a legii a doua a mecanicii newtoniene, $F = m \cdot a$, pentru un volum infinitezimal, în punctul de coordonate x, y, z. Dacă forța care acționează asupra corpului este neglijabilă ($F_x = F_y = F_z = 0$) și se consideră numai deformația elastică de echilibru, astfel încît accelerația să fie de asemenea neglijabilă $\left(\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = \rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 0\right)$, sistemul de ecuații (278) se transcrie sub forma:

$$\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} = 0,$$

$$\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} = 0, \tag{279}$$

$$\frac{\partial \tau_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} = 0.$$

În tratarea problemelor de propagare a undelor elastice se utilizează ecuațiile generale (278). Sistemul de ecuații mai simple (279) este folosit la rezolvarea problemelor legate de deformări elastice statice.

Componentele deformației (în cazul micilor deformații) pot varia cu poziția numai atunci cînd sînt satisfăcute condițiile de compatibilitate pentru deformații. Aceste condiții sînt cuprinse în următoarele ecuații:

$$\frac{\partial^2 \gamma_{xx}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 y_{yy}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \gamma_{xy}}{\partial x \cdot \partial y},$$

$$\frac{\partial^2 \gamma_{yy}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \gamma_{zz}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \gamma_{yz}}{\partial y \cdot \partial z},$$

$$\frac{\partial^2 \gamma_{zz}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \gamma_{xx}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \gamma_{xz}}{\partial x \cdot \partial z}, \tag{280}$$

$$2\frac{\partial^2\gamma_{xx}}{\partial y\cdot\partial z}=\frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{\partial\gamma_{yz}}{\partial x}+\frac{\partial\gamma_{xz}}{\partial y}+\frac{\partial\gamma_{xy}}{\partial z}\right),$$

$$2\frac{\partial^2\gamma_{yy}}{\partial x\cdot\partial z}=\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial\gamma_{yz}}{\partial x}-\frac{\partial\gamma_{xz}}{\partial y}+\frac{\partial\gamma_{xy}}{\partial z}\right),$$

$$2\frac{\partial^2\gamma_{zz}}{\partial x\cdot\partial y}=\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial\gamma_{yz}}{\partial x}+\frac{\partial\gamma_{xz}}{\partial y}-\frac{\partial\gamma_{xy}}{\partial z}\right).$$

Ecuaţiile (280) rezultă din definiţiile componentelor deformaţiei, exprimate prin ecuaţiile (266). Astfel, prima din ecuaţiile (280) se poate obţine din:

$$\frac{\partial^2\gamma_{xx}}{\partial y^2}=\frac{\partial^2}{\partial y^2}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)=\frac{\partial^3 u}{\partial x\cdot\partial y^2},$$

$$\frac{\partial^2\gamma_{yy}}{\partial x^2}=\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)=\frac{\partial^3 v}{\partial y\cdot\partial x^2},$$

$$\frac{\partial^2\gamma_{xy}}{\partial x\cdot\partial y}=\frac{\partial^2}{\partial x\cdot\partial y}\left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right)=\frac{\partial^3 u}{\partial x\cdot\partial y^2}+\frac{\partial^3 v}{\partial y\cdot\partial x^2},$$

rezultînd imediat ecuaţia:

$$\frac{\partial^2\gamma_{xx}}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\gamma_{yy}}{\partial x^2}=\frac{\partial^2\gamma_{xy}}{\partial x\cdot\partial y}.$$

Trebuie arătat că ecuaţiile (278), (279) şi (280) au fost deduse din definiţiile tensiunii şi deformaţiei, fără să se fi făcut vreo precizare sau ipoteză de lucru în legătură cu proprietăţile mediului examinat; avînd în vedere această omisiune, simplificatoare în etapa dată, este necesar să se adauge acestor ecuaţii şi altele care să definească proprietăţile mediului. Ecuaţiil (267) sau (268) pot furniza în acest sens informaţiile suplimentare necesare. În cazul unui solid elastic izotrop sînt adecvate ecuaţiile (273), în locul sistemului de ecuaţii mai generale (268). În felul acesta, ecuaţiile (268), (279) şi (280) determină modul în care variază tensiunea şi deformaţia într-un material elastic izotrop aflat în stare de echilibru.

6.3.2. Elemente de hidrodinamica fluidelor newtoniene

6.3.2.1. *Fluid newtonian*

Deformaţia lichidului vîscos ideal, subordonată legii lui N e w t o n (1687) este caracterizată de tensiuni proporţionale cu viteza de deformare; se ştie că tensiunea într-un lichid nu depinde de mărimea deformaţiei, pe cînd în solide ea este proporţională cu deformaţia, fără ca viteza acesteia să o influenţeze.

Mediile reale deformabile, solide sau lichide, au comportări care se abat de la legea lui Hooke, respectiv legea lui Newton. Curgerea *fluidului incompre-*

sibil newtonian se pretează la abstractizări matematice și detalieri geometrice de extremă importanță pentru stabilirea legilor și însușirilor caracteristice diverselor comportări reologice ale lichidelor reale. Teoretic, așa cum solidul elastic ideal nu poate curge în limitele aplicabilității legii lui Hooke, tot așa lichidul newtonian idealizat nu poate manifesta elasticitate.

6.3.2.2. *Relații între tensiune și gradientul vitezei într-un lichid newtonian. Cazul tensiunilor de forfecare omogene*

În curgerea laminară a lichidelor reale, unde stratul subțire, imaginat într-o anumită stratificare, alunecă cu o viteză mai mare decît a stratului

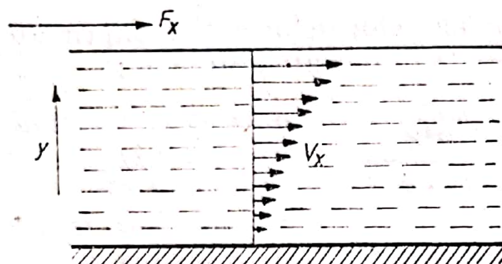


Fig. 63. Distribuția vitezelor în curgerea laminară

imediat inferior (în sensul acțiunii determinante a curgerii în *regim staționar)*, apar fricțiuni interlamelare, gradiente de viteză și caractere viscoelastice. Distribuția vitezelor în curgerea laminară este redată schematic în figura 63.

Relevarea experimentală a particularităților elastice și a tensiunilor de forfecare în lichide este extrem de dificilă. Mecanismele moleculare proprii proceselor elementare care însoțesc curgerea vîscoasă, caracterizată de alunecarea ireversibilă a moleculelor din straturile limitrofe, stau la baza teoriei destinate elucidării interdependențelor funcționale și a legilor fizice confirmate de experiență.

Teoria moleculară a curgerii vîscoase evidențiază și atestă, în cazul lichidelor puțin vîscoase, validitatea legii lui Newton, sub forma

$$\tau_{xy} = \eta \cdot \frac{\partial v_x}{\partial y}. \qquad (281)$$

Astfel, dacă un strat de lichid se mișcă cu viteza v_x sub acțiunea unei forțe F_x, aplicată tangențial la o distanță y de el (fig. 63), se poate constata că *viscozitatea* η a lichidului se identifică cu raportul dintre tensiunea de forfecare τ_{xy} și gradientul vitezei de curgere $\partial v_x/\partial y$.

Gradientul vitezei poate fi exprimat și sub o altă formă, întrucîtva diferită. Pentru aceasta, se consideră un element de volum cubic, la momentul t_0; se observă acest element de volum într-un interval scurt de timp, constatîndu-se că el este supus unei deformații de forfecare γ_{xy} care crește cu o viteză constantă în timp. *Viteza* sau *rata deformării de forfecare*, $\partial \gamma_{xy}/\partial t$, constituie o măsură a curgerii într-un punct, identificîndu-se cu gradientul vitezei:

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{\partial \gamma_{xy}}{\partial t} = \frac{1}{\eta} \cdot \tau_{xy}. \qquad (282)$$

Independența viscozității η de rata deformării de forfecare apare ca o caracteristică a comportării fluidului incompresibil cvasiideal, adică a *lichidului newtonian*.

În general, în exemplul discutat, v_y este funcție de x, după cum v_x este funcție de y. Deoarece γ_{xy} include atît rata de deformare a deplasării x cu y, cît și rata de deformare a deplasării y cu x, valoarea totală a lui $\partial\gamma_{xy}/\partial t$ trebuie să fie $\left(\frac{\partial v_x}{\partial y}+\frac{\partial v_y}{\partial x}\right)$, astfel că ecuația (282) devine:

$$\tau_{xy} = \eta\left(\frac{\partial v_x}{\partial y}+\frac{\partial v_y}{\partial x}\right). \tag{283}$$

Tensiunile de forfecare în planul XOY sau YOZ se pot exprima, în mod asemănător, în funcție de gradienții vitezelor în planurile respective:

$$\tau_{yz} = \eta\left(\frac{\partial v_y}{\partial z}+\frac{\partial v_z}{\partial y}\right),$$

$$\tau_{zx} = \eta\left(\frac{\partial v_z}{\partial x}+\frac{\partial v_x}{\partial z}\right). \tag{283}$$

Ecuațiile (283) descriu comportarea hidrodinamică a unui volum infinitezimal.

6.3.2.3. *Cazul tensiunilor neomogene. Ecuațiile diferențiale fundamentale ale curgerii vîscoase*

Ca și în cazul teoriei elasticității, se pune problema ca pornind de la proprietățile cunoscute ale unui element de volum, să se deducă comportarea hidrodinamică a unei probe finite din fluidul respectiv. Din punct de vedere matematic, problema se reduce la rezolvarea unui sistem de ecuații diferențiale cu derivate parțiale, supunse unor condiții limită.

Stabilirea ecuațiilor diferențiale fundamentale care descriu curgerea vîscoasă presupune generalizarea relațiilor de legătură (283) dintre tensiune și gradientul vitezei. În cazul general, cînd fiecare componentă a vitezei variază cu coordonatele de poziție, tensiunea implicată de *rezistența vîscoasă* se exprimă prin următoarele ecuații:

$$\tau_{xx} = 2\eta\frac{\partial v_x}{\partial x},$$

$$\tau_{yy} = 2\eta\frac{\partial v_y}{\partial y}.$$

$$\tau_{zz} = 2\eta\frac{\partial v_z}{\partial z}, \tag{284}$$

$$\tau_{xy} = \eta\left(\frac{\partial v_x}{\partial y}+\frac{\partial v_y}{\partial x}\right),$$

$$\tau_{yz} = \eta\left(\frac{\partial v_y}{\partial z}+\frac{\partial v_z}{\partial y}\right),$$

$$\tau_{zx} = \eta\left(\frac{\partial v_z}{\partial x}+\frac{\partial v_x}{\partial z}\right).$$

Din combinarea adecvată a relațiilor (284) și (278) se obțin *ecuațiile fundamentale ale curgerii vîscoase*:

$$F_x - \frac{\partial P}{\partial x} + \eta(\nabla^2 v_x) = \rho\frac{\partial v_x}{\partial t} + \rho\left(v_x\frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_x}{\partial z}\right),$$

$$F_y - \frac{\partial P}{\partial y} + \eta(\nabla^2 v_y) = \rho\frac{\partial v_y}{\partial t} + \rho\left(v_x\frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_y}{\partial z}\right). \quad (285)$$

$$F_z - \frac{\partial P}{\partial z} + \eta(\nabla^2 v_z) = \rho\frac{\partial v_z}{\partial t} + \rho\left(v_x\frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_z}{\partial z}\right).$$

În aceste ecuații, F_x, F_y și F_z au semnificația componentelor „forței globale" care acționează asupra elementului de volum. Termenii $(-\partial P/\partial x)$, $(-\partial P/\partial y)$, $(-\partial P/\partial z)$ reprezintă componentele forței raportate la unitatea de volum, conjugată cu *gradientul presiunii* din lichid, iar $\eta(\nabla^2 v_x)$, $\eta(\nabla^2 v_y)$, $\eta(\nabla^2 v_z)$ sînt componentele forței decurgînd din rezistența vîscoasă la curgere; $\rho(\partial v_x/\partial t)$, $\rho(\partial v_y/\partial t)$, $\rho(\partial v_z/\partial t)$ sînt produsele dintre densitate și componentele respective ale accelerației după cele trei direcții OX, OY și OZ.

Ecuațiile diferențiale (285) sînt o expresie a legii fundamentale a dinamicii, aplicată unui element de volum în care viteza fluidului se exprimă prin coordonate de poziție și de timp.

Sistemul general al ecuațiilor diferențiale (285), care descriu curgerea lichidelor vîscoase, nu poate fi rezolvat în cazul unor condiții limită de relativă complexitate. Totuși, anumite probleme de hidrodinamică se pretează la simplificări dacă se ține seamă de faptul că, în unele cazuri, volumele elementare intervin specific în diferitele stări comportamentale simple. Astfel:

— deformarea unui volum elementar sub acțiunea unor tensiuni de forfecare devine secundară în raport cu *viscozitatea lichidului*;

— *densitatea lichidului* este predominantă în raport cu accelerația imprimată volumului elementar de acțiunea unei forțe simple;

— la comprimarea uniformă a unui volum elementar, *compresibilitatea lichidului* joacă un rol important.

Compresibilitatea lichidelor este mică în comparație cu deformabilitatea lor la forfecare, astfel că în cele mai multe cazuri, cel de-al treilea tip de comportare poate fi neglijat. Comportarea volumului elementar de lichid se reduce deci la primele două cazuri simple:

a) deformare sub acțiunea tensiunilor de forfecare și

b) accelerație imprimată de forțe neechilibrate.

În anumite situații limită aferente cazului simplu *b*), în care efectul accelerației este predominant, devine posibilă neglijarea viscozității lichidului. În aceste condiții, ecuațiile diferențiale fundamentale se reduc la:

$$F_x - \frac{\partial P}{\partial x} = \rho\frac{\partial v_x}{\partial t} + \rho\left(v_x\frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_x}{\partial z}\right),$$

$$F_y - \frac{\partial P}{\partial y} = \rho\frac{\partial v_y}{\partial t} + \rho\left(v_x\frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_y}{\partial z}\right), \quad (286)$$

$$F_z - \frac{\partial P}{\partial z} = \rho\frac{\partial v_z}{\partial t} + \rho\left(v_x\frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_z}{\partial z}\right).$$

Sînt şi cazuri ca, de exemplu, curgerea printr-un tub capilar, sau printre două plăci plane paralele infinite, în care efectul *a*) predomină, viscozitatea fiind mult mai importantă decît inerţia. Acest caz simplu de comportare hidrodinamică apare în condiţiile unui fluid cu viscozitate mare, aproape de pereţii ce limitează volumul său şi pentru care acceleraţia $\partial v/\partial t$ a fiecărei particule este mică. Atunci cînd viscozitatea este factorul determinant, se aplică ecuaţiile diferenţiale ale curgerii vîscoase, sub următoarea formă:

$$F_x - \frac{\partial P}{\partial x} + \eta \nabla^2 v_x = 0,$$

$$F_y - \frac{\partial P}{\partial y} + \eta \nabla^2 v_y = 0, \qquad (287)$$

$$F_z - \frac{\partial P}{\partial z} + \eta \nabla^2 v_z = 0.$$

Cercetarea de specialitate se concentrează asupra cazului simplu, în care viscozitatea este predominantă; problemele de curgere a polimerilor implică acest tip de comportare hidrodinamică.

Ecuaţiile (287) pot fi mult simplificate în problemele care presupun geometrii simple. Cînd simetria spaţială este astfel încît viteza fluidului depinde numai de una din coordonatele de poziţie, curgerea poate fi descrisă de o singură pereche de variabile: deformaţie, tensiune.

Dacă, de exemplu, viteza fluidului într-un punct este îndreptată după direcţia axei OX ($v_y = v_z = 0$ şi $\partial v_x/\partial x = \partial v_x/\partial y = 0$), ecuaţia adaptată acestui caz are forma:

$$\eta \cdot \frac{\partial v_x}{\partial z} = \tau_{xz}. \qquad (288)$$

Ecuaţia (288) se aplică atît atunci cînd x, y, z condiţionează un sistem extern de axe de coordonate, cît şi în cazul în care direcţia orientării variază de la un punct la altul. În cea de-a doua situaţie, $\partial v_x/\partial z$ trebuie privită ca fiind acea parte a gradientului vitezei, datorită curgerii.

Ecuaţia (288) poate fi folosită în tratarea cantitativă a acelor probleme care vizează abordarea unor cazuri particulare de curgere vîscoasă newtoniană, cum sînt, de exemplu, curgerea unui fluid vîscos printr-un capilar, sau între doi cilindri coaxiali în mişcare de rotaţie relativă.

6.4. Alte forme de manifestare reologică

6.4.1. Fluide nenewtoniene

Curgerea lichidelor, caracterizată de tensiuni de forfecare mici, se supune legii lui Newton:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dx} = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt}. \qquad (289)$$

Această ecuație permite să se determine viscozitatea η, definită prin raportul dintre tensiunea de forfecare τ și gradientul vitezei dv/dx, precum și viteza de forfecare $(d\gamma/dt = \dot{\gamma})$. Viscozitatea sau frecarea internă caracterizează rezistența materialului la forfecare.

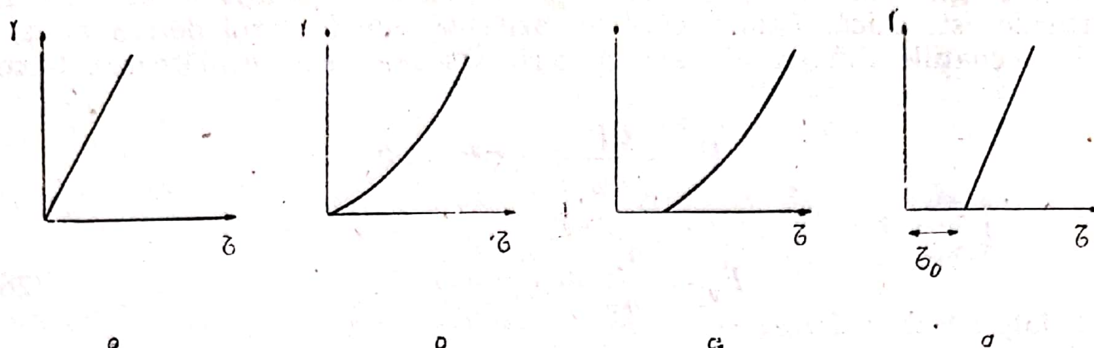


Fig. 64. Curbele celor mai importante tipuri de curgere:
a — *curgere newtoniană — lichid newtonian sau vîscos*; b — *curgere nenewtoniană — lichid nenewtonian sau pseudovîscos*; c — *curgere nenewtoniană — material pseudoplastic*; d — *plasticitate Bingham — solid Bingham sau solid plastic ideal.*

În cazul curgerii vîscoase a unui *lichid newtonian*, η este independent de viteza de forfecare $\dot{\gamma}$; variația mărimii $\dot{\gamma}$ în funcție de tensiunea de forfecare τ este o dreaptă ce trece prin origine (figura 64, *a*).

Curba care redă dependența vitezei de forfecare $\dot{\gamma}$ de tensiunea de forfecare τ se numește *curbă de curgere*; ea descrie totalitatea regimurilor staționare de curgere, la diferite viteze și tensiuni de forfecare.

În soluții macromoleculare și în topituri de polimeri pot fi consemnate, de regulă, două tipuri de abateri de la comportarea ideală a lichidului newtonian. Una din acestea o constituie creșterea fluidității la forfecare a unui *lichid nenewtonian* sau pseudovîscos, adică descreșterea reversibilă a viscozității odată cu creșterea vitezei de forfecare (fig. 64 *b*). Aceasta se explică prin tendința forței aplicate de a perturba lanțurile macromoleculare din conformația lor de echilibru, producînd o alungire în direcția forfecării. Efectul opus, al creșterii viscozității odată cu mărirea vitezei de forfecare, este mai puțin propriu sistemelor macromoleculare. Neliniaritatea curbei de curgere, în cazul unui lichid nenewtonian, ilustrează producerea curgerii staționare prin tensiuni, fără ca viteza de curgere să fie proporțională cu tensiunea de forfecare. Stabilirea proprietăților reologice ale unui astfel de material implică o amplă analiză a curbei de curgere. Coeficientul de viscozitate, definit anterior, are semnificații mai vagi în cazul lichidului nenewtonian.

Cealaltă abatere de la curgerea newtoniană o constituie existența unei anumite valori a tensiunii, numită *limită de curgere*, sub care nu mai are loc curgerea. Peste această valoare, curgerea poate fi newtoniană (fig. 64, *d*), sau nenewtoniană (fig. 64, *c*).

Pentru curbele de curgere de tipul indicat în figura 64, *d*, Bingham [5] a propus o ecuație:

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta} \cdot (\tau - \tau_0), \tag{290}$$

care aproximează satisfăcător comportarea mediului respectiv.

Materialul a cărui curgere este descrisă de ecuația lui Bingham (290) se numește *solid plastic ideal* sau *solid Bingham*. Pentru tensiuni inferioare

limitei de curgere, τ_0, materialul nu curge. Pentru tensiuni mai mari decît τ_0, se defineşte o *viteză de forfecare staţionară*, care nu este proporţională cu tensiunea totală τ, ci cu diferenţa $\tau - \tau_0$.

Pentru materialul plastic a cărui diagramă de curgere prezintă o curbură accentuată se foloseşte deseori denumirea de material *pseudoplastic* [6].

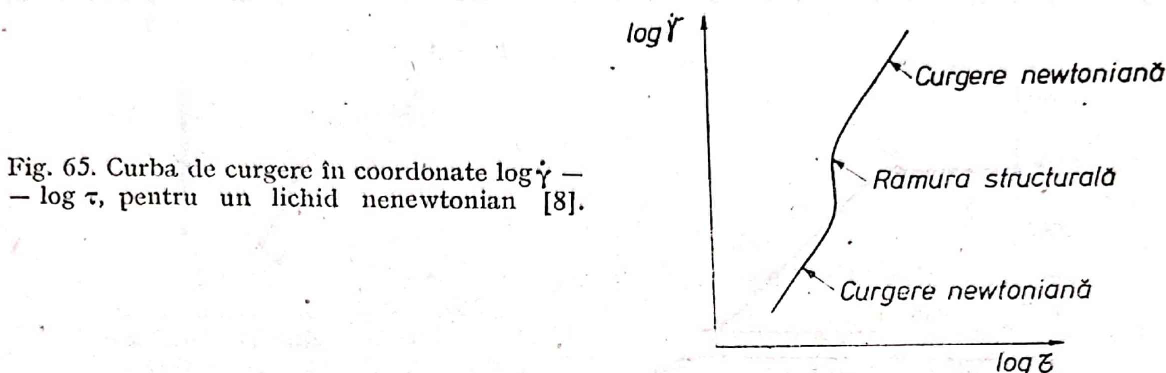


Fig. 65. Curba de curgere în coordonate $\log \dot{\gamma}$ — $\log \tau$, pentru un lichid nenewtonian [8].

Tipurile generale de curbe de curgere, reprezentate în figura 64, sînt grupate în modul sugerat de către Houwink [7]. Astfel, curba (*a*) descrie *curgerea newtoniană*, curba (*d*) — *plasticitatea* Bingham, iar (*b*) şi (*c*) corespund curgerii nenewtoniene. Caracterul nenewtonian se manifestă pentru valori mari ale viscozităţii.

Ecuaţia (289), corespunzătoare legii lui Newton, poate fi reprezentată printr-o curbă $\log \dot{\gamma} = f(\log \tau)$ (fig. 65). Curba de curgere din figura 65 este tipică pentru un lichid nenewtonian; se observă forma de S [8]. Astfel, pentru valorile foarte mici, cît şi pentru cele foarte mari ale vitezelor şi tensiunilor de forfecare, aceste mărimi sînt proporţionale. Cele două dependenţe extreme corespund *viscozităţii newtoniene iniţiale* (η_{in}) şi *viscozităţii newtoniene minime* (η_{min}); aceste valori constante ale viscozităţii satisfac condiţia:

$$\eta_{in} > \eta_{min}.$$

Viscozitatea newtoniană iniţială (η_{in}) este regăsită în totalitatea stărilor sistemului, pentru care modificările de structură nu sînt sesizabile viscozimetric. Se presupune că o rearanjare forţată a macromoleculelor într-un sistem, sub influenţa forfecării, se produce mult mai încet decît una spontană, datorită agitaţiei termice. Se poate spune că în aceste regimuri de curgere, *modificările sînt nestructurale*.

Aceeaşi proporţionalitate între $\dot{\gamma}$ şi τ poate exista şi în cazul în care intensitatea acţiunii externe exercitate asupra structurii sistemului depăşeşte cu mult influenţa mişcării termice, iar creşterea vitezelor şi a tensiunilor de forfecare nu implică nici o modificare structurală. De fapt, acestea sînt chiar condiţiile specifice de *viscozitate newtoniană minimă constantă*.

Porţiunea mijlocie a curbei de curgere pentru un lichid nenewtonian (fig. 65) se numeşte *ramura structurală*, deoarece în acest interval, trecerea de la un set de valori $\dot{\gamma}$, τ la altul implică o schimbare în structura polimerului sub influenţa forfecării, fapt care poate fi uşor sesizat prin măsurători de viscozitate. În aceste condiţii, raportul $\tau/\dot{\gamma}$ devine dependent de tensiunea de forfecare şi de viteză, cu alte cuvinte, dispare proporţionalitatea dintre $\dot{\gamma}$ şi τ.

Cel mai simplu mod de construire a curbei de curgere constă în stabilirea ei punct cu punct. Aceasta înseamnă să se aplice, de exemplu, o tensiune de forfecare omogenă τ_1 cunoscută şi să se observe viteza de forfecare cores-

punzătoare $\dot{\gamma}_1$, obţinîndu-se un punct pe curba $\dot{\gamma} - \tau$; apoi o altă determinare, la o tensiune omogenă diferită, dă un al doilea punct pe curbă ş.a.m.d. Pentru fiecare măsurătoare, tensiunea trebuie să fie constantă în timp şi uniformă în toată proba.

În afară de curbele de curgere, pentru reprezentarea grafică a proprietăţilor vîscoase se mai folosesc curbele viscozitate-viteză, care arată cum

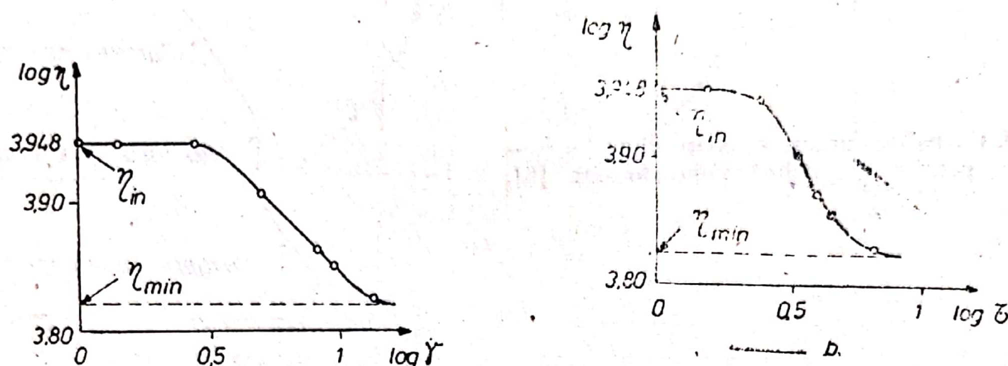


Fig. 66. Forme de reprezentare grafică a proprietăţilor vîscoase ale **unui** lichid nenewtonian, copolimer fumaric **[9]**:
a — $\log \eta = f(\log \dot{\gamma})$; b — $\log \eta = f(\log \tau)$.

depinde raportul $\tau/\dot{\gamma} = \eta$ de viteza de forfecare $\dot{\gamma}$. În figura 66, *a* este reprezentată o astfel de curbă, tipică pentru un lichid nenewtonian (copolimer fumaric [9]).

O altă reprezentare diagramatică o constituie curba $\log \eta$—$\log \tau$, care descrie regimul de curgere staţionară a unui mediu prezentînd anomalii ale proprietăţilor vîscoase (fig. 66, *b*). Curbele de acest gen sînt mai abrupte decît cele care redau dependenţa viscozităţii de viteza de forfecare.

În general, tipurile de curbe prezentate mai înainte sînt echivalente în descrierea proprietăţilor reologice ale sistemelor polimere [8].

Curbele care prezintă cele trei porţiuni ale formei S (fig. 65) se numesc *curbe complete*; ele se obţin pentru sisteme macromoleculare ca: polimeri de masă moleculară relativ mică, soluţii polimere diluate, sau soluţii care conţin macromolecule cu flexibilitate nu prea ridicată.

6.4.2. Tixotropie

Examinarea proprietăţilor mecanice ale unui material fără a se lua în consideraţie antecedentele de obţinere şi de prelucrare ale acestuia, istoria mai îndelungată sau mai recentă a existenţei sale, cu referiri doar la efectele factorilor externi, este adesea insuficientă sub raportul interpretării riguros ştiinţifice. De exemplu, viscozitatea ciclohexanului depinde exclusiv de presiunea şi de temperatura la care se efectuează experienţa, indiferent de condiţiile în care s-a aflat ciclohexanul cu puţin timp înainte de măsurătoare.

Dacă însă se pune problema elucidării unor procese tixotropice, caracterizate de modificări structurale în timpul curgerii, devine esenţială istoria anterioară a probei. Un material tixotropic în repaus (de exemplu, suspensii de argile sau starea de sol a unor oxizi metalici) se prezintă sub formă de *gel*; prin agitare, gelul devine *lichid*. F r e u n d l i c h [10] numeşte acest fenomen *transformare izotermă reversibilă sol-gel*.

Un sistem de tip sol, cu caracter tixotropic, dacă este lăsat un timp în repaus, devine gel; structura acestuia din urmă depinde specific de natura

materialului aflat în suspensie, de concentraţie etc. Procesul de formare a gelului poate să dureze o fracţiune de secundă, sau cîteva ore. Sistemele tixotropice au comportări reologice care depind atît de temperatură şi de concentraţie, cît şi de stadiul transformării sol-gel; asemenea dependenţe

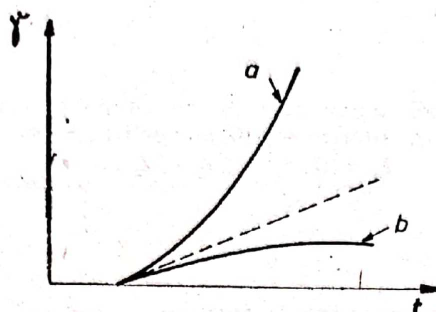


Fig. 67. Variaţia temporală a deformaţiei la tensiune de forfecare constantă, în cazul unui material tixotropic.

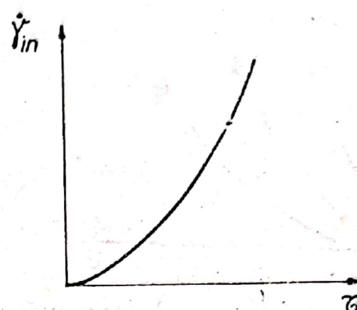


Fig. 68. Curba de curgere a unui material tixotropic, la un moment dat al gelificării.

fac ca în studiul proprietăţilor reonome să se ţină seama de amănuntele evoluţiei istorice, chiar din momentul formării suspensiei.

Problema principală a reologiei materialelor tixotropice constă în determinarea curbei de curgere a unui material, pentru fiecare stadiu al transformării sol-gel. Deoarece în rezolvarea unei asemenea probleme apar dificultăţi legate de afectarea chiar a actului de măsurare prin perturbarea mecanică a mediului, care influenţează structura substanţei tixotropice, procedeul de determinare a curbei de curgere a unui material tixotropic prezintă unele particularităţi.

O probă dintr-un material tixotropic, supusă la o tensiune constantă de forfecare, reacţionează în unul sau altul din modurile indicate în figura 67 şi regăsite fie în curba (*a*), fie în curba (*b*). Modul curbării din diagrama (*a*), care redă variaţia în timp a deformaţiei de forfecare, indică faptul că fenomenul de curgere distruge structura gelului, iar viteza de curgere creşte. Curbarea ca în ramura (*b*) indică formarea structurii de gel, neglijîndu-se influenţa perturbaţiei mecanice. Tangenta iniţială — atunci cînd poate fi bine definită (dreapta punctată) — reprezintă curgerea produsă ca urmare a existenţei unei tensiuni de forfecate τ constante, înainte ca actul măsurării să fi afectat în mod apreciabil structura iniţială; panta acestei tangente iniţiale $(d\gamma/dt)_{in} = \dot{\gamma}_{in}$ reprezintă tocmai valoarea vitezei de forfecare pentru tensiunea dată τ. Repetînd măsurătoarea pentru diferite valori ale tensiunii τ se pot obţine punctele curbei de curgere, reprezentată în figura 68.

Fiecare din punctele experimentale care definesc curba de curgere ar trebui să fie determinat, în principiu, pentru o nouă probă, întrucît istoria anterioară a acesteia a fost ştearsă ireversibil la prima măsurătoare. În practică, dacă transformarea sol-gel este pur reversibilă, este posibil să se folosească aceeaşi probă de mai multe ori, „ştergînd" efectul intervenţiei mecanice prin agitare; pentru a obţine, după aceea, gradul dorit de gelificare a probei, se lasă suspensia în repaus un timp determinat.

Curba din figura 68 reprezintă curba de curgere a unui material tixotropic la un moment dat al gelificării. Dacă o astfel de curbă de curgere se determină pentru o serie de valori diferite ale timpului de repaus (timpul cît gelul a fost

11 — c. 855 40

lăsat în repaus după agitare) se obține *tabloul fenomenelor reologice care însoțesc gelificarea tixotropică* și care se prezintă sub forma dată în figura 69.

Se observă că solul se comportă ca un fluid newtonian imediat după agitare (la momentul $t_0 = 0$) și în cazul unor tensiuni de forfecare τ mici;

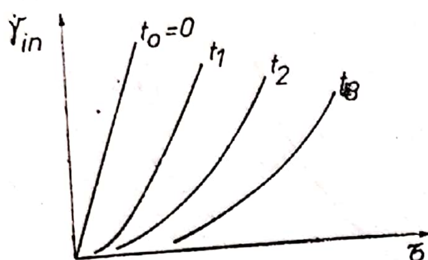


Fig. 69. Curbele de curgere pentru un material tixotropic, în diferite stadii ale gelificării: $t_0 = 0 < t_1 < t_2 < t_3 \dots$

procesul de gelificare determină atît o micșorare a pantei tangentei inițiale, cît și apariția unei limite de curgere.

6.4.3. Comportarea viscoelastică

Se constată că unele materiale, cum sînt, de exemplu, rășinile, reunesc atît proprietăți de solid elastic ideal, cît și de lichid vîscos. Astfel, atunci cînd se acționează instantaneu cu o forță mică asupra unei rășini, ea se comportă ca un corp elastic; dacă, dimpotrivă, tensionarea se produce lent, ca urmare a unei acțiuni îndelungi a forței, rășina se manifestă ca un lichid vîscos. Maxwell [11] distingea două etape în comportarea reală a oricărui corp, considerînd că la început are loc o deformare elastică, iar apoi una plastică. El a arătat că din punct de vedere fenomenologic, starea comportamentală reală a oricărui corp rezultă din suprapunerea acestor două comportări.

Înainte de a stabili un model care să descrie corelat comportarea viscoelastică a unui polimer real, este util să se examineze răspunsul la tensiune al *sistemelor ideale*.

Elementul elastic ideal poate fi reprezentat în sistem printr-un resort care se supune legii lui Hooke, avînd modulul de forfecare G. Deformația elastică instantanee, în acest caz, este independentă de timp, fiind descrisă de:

$$\gamma_1 = \frac{1}{G} \cdot \tau \text{ și } \frac{d\gamma_1}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt} \qquad (\gamma_1 \text{ — deformația elastică})$$

În figura 70*a* este reprezentată curba deformație-timp, pentru un solid elastic simplu.

Pe de altă parte, în figura 70*b* este ilustrat răspunsul vîscos al unui *fluid newtonian ideal*, care se caracterizează prin producerea unei deformații ireversibile sub acțiunea unei tensiuni; deformația variază liniar în timp. Deoarece, în această situație, deformația de curgere depinde atît de tensiune, cît și de durata acțiunii ei, nu mai este posibil să se scrie o expresie explicită a deformației în funcție de tensiune, ci numai o expresie care dă *viteza de variație a deformației*:

$$\frac{d\gamma_2}{dt} = \frac{1}{\eta} \cdot \tau \qquad (\gamma_2 \text{ — deformația de curgere})$$

Modelul mecanic tipic pentru fluidul newtonian este un cilindru cu piston, umplut cu un lichid a cărui viscozitate este η.

Resortul elastic şi cilindrul cu piston pot fi combinate în două moduri. Prin dispunerea lor în serie, ca în figura 71, se obţine *elementul Maxwell,*

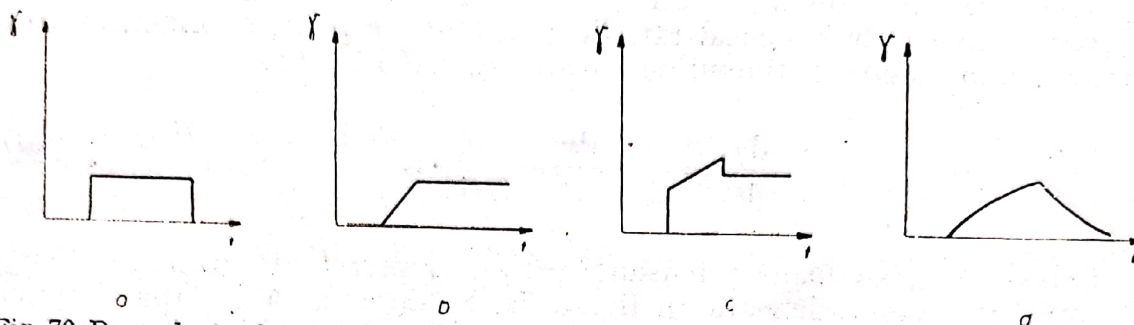


Fig. 70. Dependenţa deformaţiei de timp, la tensiune constantă, pentru diferite modele simple [12]

— *resort elastic* (*solid elastic ideal*) ; b — *cilindru cu piston* (*fluid newtonian*) ; c — *element Maxwell* (*elasticitate şi curgere*) ; d — *element Voigt* (*răspuns elastic întîrziat*).

care la aplicarea unei forţe are reacţii ce redau atît elasticitatea, cît şi curgerea (fig. 70*c*): la aplicarea forţei, resortul se alungeşte, în timp ce pistonul se deplasează lent în cilindru. Prin îndepărtarea forţei, numai resortul revine la poziţia iniţială. Deformaţia totală $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ se exprimă aşadar prin ecuaţia:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\eta} \cdot \tau + \frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt}. \qquad (291)$$

Această ecuaţie demonstrează că viteza totală de variaţie a deformaţiei γ este compusă din viteza de curgere $\left(\frac{\tau}{\eta}\right)$ şi viteza variaţiei părţii elastice a deformaţiei $\left(\frac{1}{G} \cdot d\gamma/dt\right)$.

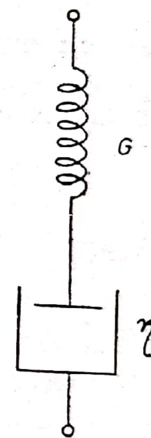


Fig. 71. Element Maxwell.

Interpretarea ecuaţiei lui Maxwell (291) din punct de vedere fizic are unele semnificaţii legate de modul în care ea poate fi aplicată în cazul unor *experienţe simple.*

Una din experienţele simple ce pot fi efectuate în baza modelului Maxwell priveşte *relaxarea tensiunii* la deformaţie constantă. În acest tip de experienţă se aplică modelului Maxwell, la momentul $t = 0$, o deformaţie constantă γ_0, care este menţinută prin fixarea capetelor sistemului. În aceste condiţii, $\dot{\gamma} = 0$, iar ecuaţia (291) se reduce la:

$$\frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{1}{\eta} \cdot \tau = 0.$$

Integrînd ecuaţia diferenţială precedentă se obţine:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{G}{\eta} t} = \tau_0 \cdot e^{-\frac{1}{t_r} \cdot t}. \qquad (292)$$

Această ecuaţie, cu caracter legic şi suport experimental, este cunoscută sub numele de *legea relaxării maxwelliene a tensiunii*; aşadar, relaxarea tensiunii evoluează exponenţial.

După un timp

$$t_r = \frac{\eta}{G}, \tag{293}$$

tensiunea scade de e ori şi în acest caz, raportul η/G este cunoscut ca *timp de relaxare* al materialului considerat. Ecuaţia (291) se poate exprima, în acest context, şi în funcţie de timpul de relaxare t_r, astfel încît:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt} + \frac{1}{t_r G} \cdot \tau. \tag{291'}$$

Relaxarea maxwelliană a tensiunii poate fi reprezentată grafic în diferite moduri [13], redate schematic în figura 72. Se observă că variaţia timpului de relaxare nu afectează forma curbei, deplasînd-o doar orizontal de-a lungul axei corespunzătoare acestor variaţii.

Altă experienţă simplă constă în aplicarea unei forţe constante instantanee unui corp maxwellian, la un moment $t = 0$. Prin urmare, într-un interval de timp foarte scurt, tensiunea creşte de la 0 la τ_0, ceea ce face ca $d\tau/dt$ să se caracterizeze printr-o valoarea foarte ridicată. În ecuaţia (291), $\frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt}$ este cu mult mai mare decît $\frac{1}{\eta} \cdot \tau$, încît ultimul termen poate fi neglijat. În aceste condiţii, ecuaţia (291) devine:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt}$$

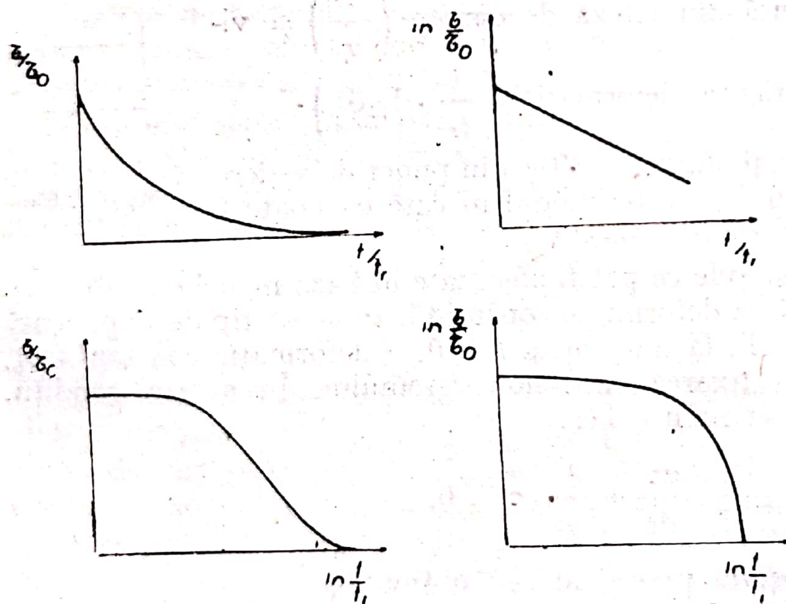


Fig. 72. Relaxarea maxwelliană a tensiunii, la întindere constantă.

(pentru intervale de timp mult mai scurte decît timpul de relaxare); integrarea ultimei ecuaţii conduce la:

$$\gamma = \frac{1}{G} \cdot \tau_0,$$

pentru un interval de timp foarte scurt în cursul căruia s-a dezvoltat tensiunea completă τ_0. Rezultatul aferent momentului $t = 0$ poate fi considerat o condiție inițială. Integrînd ecuația (291) pentru $\tau = \tau_0$ și introducînd condiția inițială, stabilită mai sus, se obține:

$$\gamma = \frac{1}{G} \cdot \tau_0 + \frac{1}{t_r \cdot G} \tau_0 \cdot t. \qquad (294)$$

Ecuația (294) evidențiază suprapunerea celor două tipuri de comportări (elastică și vîscoasă), pentru unul și același corp, sub acțiunea unei tensiuni constante τ_0.

De remarcat, de asemenea, că în astfel de experiențe, factorul timp joacă un rol deosebit de important. Pentru intervale de timp mult mai mari decît timpul de relaxare ($t \gg t_r$), componenta elastică a deformației devine foarte mică și de aceea:

$$\gamma = \frac{1}{t_r \cdot G} \cdot \tau_0 \cdot t, \qquad (294')$$

sau

$$\gamma = \frac{1}{\eta} \cdot \tau_0 \cdot t,$$

ajungîndu-se tocmai la legea lui Newton, care leagă tensiunea și deformația de forfecare, în cazul unui lichid vîscos.

Cînd $t \ll t_r$, ecuația (294) se reduce la:

$$\gamma = \frac{1}{G} \cdot \tau_0. \qquad (294'')$$

În aceste împrejurări devine evidentă posibilitatea ca lichidele newtoniene (apa, benzenul etc.), dealtfel foarte fluide, să manifeste atît proprietăți elastice, cît și vîscoase. Cum timpul maxim de relaxare al benzenului sau al apei este foarte mic (10^{-12} s), atunci cînd se aplică o tensiune constantă, componenta vîscoasă depășește cu mult componenta elastică, chiar și pentru intervale de timp infinitezimale. Se poate afirma, în consecință, că lichidele obișnuite au o comportare subordonată ecuației (294'). În figura 73 este redată grafic variația temporală a deformației unui corp maxwellian, în condițiile unei experiențe efectuate sub tensiune constantă.

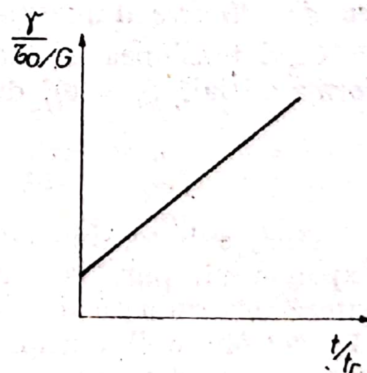


Fig. 73. Deformarea unui corp maxwellian, la tensiune constantă.

Ecuația lui Maxwell (291), stabilită în cazul deformării de forfecare, poate fi extinsă comod și la cazul deformării prin întindere. Pentru experiențele de întindere:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\mathscr{E}} \cdot \frac{d\tau}{dt} + \frac{1}{t_r \cdot \mathscr{E}} \cdot \tau, \qquad (295)$$

unde γ este deformația de întindere, τ — tensiunea de întindere, $\mathscr{E}$ — modulul lui Young, iar t_r — timpul de relaxare.

În cazul unei tensiuni de întindere constantă, deformația de întindere se exprimă prin ecuația:

$$\gamma = \frac{\tau_0}{\mathscr{E}} + \frac{\tau_0}{\tau \cdot \mathscr{E}} \cdot t = \frac{\tau_0}{\mathscr{E}} + \frac{\tau_0}{\eta^{(a)}} \cdot t. \qquad (296)$$

Aici, în locul viscozității la forfecare $\eta = \tau \cdot G$, apare *viscozitatea la întindere*:

$$\eta^{(a)} = \tau \cdot \mathscr{E}. \qquad (297)$$

Între $\eta^{(a)}$, η și coeficientul lui Poisson σ există următoarea legătură:

$$\eta = \tau \cdot G; \quad \eta^{(a)} = \tau \cdot \mathscr{E}; \frac{\eta^{(a)}}{\eta} = \frac{\mathscr{E}}{G} = 2(1 + \sigma).$$

Pentru o substanță incompresibilă, $\sigma = 1/2$ și prin urmare:

$$\eta^{(a)} = 3\eta.$$

Răspunsul elastic întîrziat, în raport cu o tensiune, poate fi reprezentat în condiții optime de legarea în paralel a resortului elastic cu cilindrul cu piston, umplut cu un lichid vîscos avînd rol de amortizor; acesta este de fapt un *element Kelvin sau Voigt* (fig. 74). Amortizorul acționează ca o rezistență, la stabilirea echilibrului resortului (fig. 70 *d*). Răspunsul elastic întîrziat este descris de următoarea ecuație diferențială:

$$\eta \frac{d\gamma}{dt} + G \cdot \gamma = \tau. \qquad (298)$$

Dacă o tensiune este aplicată la un moment t_0 și înlăturată la momentul t_1, deformația și timpul respectiv se leagă prin ecuația:

$$\gamma = \frac{\tau}{G}\left(1 - e^{-\frac{G}{\eta} \cdot t}\right) = \frac{\tau}{G}\left(1 - e^{-\frac{t}{t'_r}}\right). \qquad (299)$$

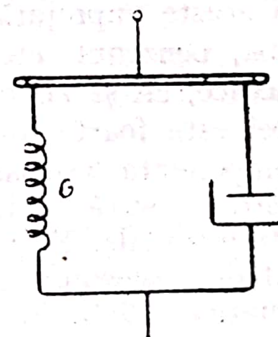


Fig. 74. Element Voigt.

Curba care reprezintă această dependență este de tipul celei indicate în figura 70 *d*. Mărimea t'_r reprezintă *timpul de întîrziere* al materialului.

Cînd tensiunea se anulează, proba revine lent la forma inițială ($\gamma = 0$), după o lege exponențială:

$$\gamma = \gamma_0 \, e^{-\frac{t}{t'_r}}. \qquad (300)$$

Deci, sub tensiune constantă, un element elastic întîrziat se relaxează exponențial, pînă la forma corespunzătoare stării sale de echilibru, cu o viteză determinată de timpul de întîrziere, tot așa după cum în cazul unui element Maxwell, tensiunea se relaxează exponențial, la deformație constantă, cu o viteză determinată de timpul său de relaxare.

Capitolul VII

TEORIA MOLECULARĂ A CURGERII VÎSCOASE

7.1. Caracterele generale ale stării lichide

Investigarea soluţiilor macromoleculare prin mijloace viscozimetrice se bazează, în mare măsură, pe studiile întreprinse în scopul elucidării structurii şi corelării particularităţilor acesteia cu mecanismele viscozităţii lichidelor pure.

Starea lichidă prezintă o serie de caractere proprii care o fac să apară distinct în rîndul stărilor de agregare care includ mediile solide cristaline şi gazele ideale. Dacă pentru solidul cristalin există un model simplu — cristalul ideal — cu o aşezare perfect ordonată a atomilor, ionilor sau moleculelor, — relativ confortabil în demonstrarea diverselor teorii, — sau dacă în cazul gazului ideal, intervine salvator modelul molecular haotic, care simplifică problemele, în cazul stării lichide nu se realizează decît în aproximaţii grosiere una sau alta din similitudinile menţionate; această stare ocupă o poziţie intermediară binecunoscutelor cazuri limită semnalate.

Lichidele, spre deosebire de gaze, au moleculele mult mai apropiate una de alta şi de aceea, ele pot fi asemănate solidelor cristaline, considerîndu-le o fază condensată în care, în condiţii experimentale normale, tensiunile de forfecare dau naştere curgerii. Aşa cum se ştie şi s-a arătat în capitolul VI, pentru tensiuni de forfecare mici, curgerea lichidelor se supune legii lui Newton (289).

Pe de altă parte, lichidele au o structură deosebită de aceea a cristalelor, fiind lipsite de ordinea internă la distanţă mare, caracteristică mediilor cristaline. Astfel, se ştie că prin răcire lentă în apropierea temperaturii de solidificare, la trecerea din fază amorfă în fază solidă, are loc un salt brusc în privinţa gradului de ordonare a moleculelor, deşi nu se poate afirma că un polimer, de exemplu, în stare topită, este complet lipsit de ordine internă; această ordine există încă pe domenii restrînse, fiind cunoscută ca ordine în apropiere şi subordonată doar unor legităţi statistice particulare. Aşadar, lichidele se caracterizează printr-o astfel de ordine, la distanţă mică şi o dezordine globală, la distanţă mare. Aşa se explică necorelarea diferitelor microdomenii cu ordinea cvasicristalină în masa amorfă predominantă.

Pe măsură ce temperatura unui polimer solid creşte deasupra intervalului său de topire, ordinea existentă în starea de topitură se restrînge la domenii din ce în ce mai mici, instalîndu-se treptat dezordinea moleculară, caracteristică stării gazoase. Dezordinea este totală la aceste temperaturi foarte ridicate. Pentru lichidele comune, această dezordine se realizează cu mult înainte de atingerea temperaturii de fierbere. Din acest punct de vedere, lichidele se aseamănă cu gazele puternic comprimate; asemănarea se accentuează în apropierea punctului critic, unde dispare deosebirea dintre vapori şi gazul lichefiat.

Caracterele stării lichide se pot manifesta și sub temperatura de topire; astfel, unele lichide pot fi aduse lent în stare subrăcită, sub punctul de topire, fără ca în ele să apară tendințe de ordonare specifică structurilor cristaline.

Scăderea energiei termice, ca urmare a micșorării temperaturii, face ca acțiunea forțelor de coeziune să devină preponderentă. La o subrăcire destul

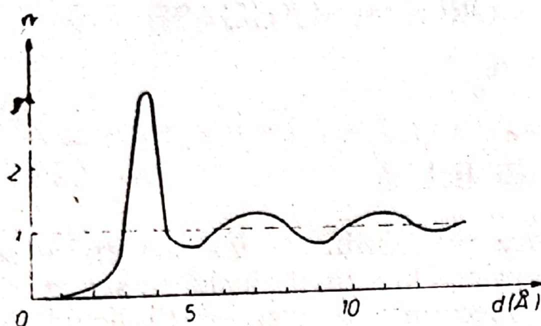


Fig. 75. Curba tipică de repartiție a densității moleculelor în raport cu o moleculă arbitrar aleasă (*W* reprezintă probabilitățile ca moleculele învecinate unei molecule date să se găsească la anumite distanțe față de aceasta).

de pronunțată, mișcarea moleculelor poate slăbi atît de mult, încît cristalinitatea, adică tendința de cristalizare, să se anuleze.

Se știe, de asemenea, că forțele de coeziune conferă mediului o rezistență mecanică sporită, comparabilă cu cea a corpurilor solide cristaline. Lichidele subrăcite și aduse într-o asemenea stare constituie așa-numitele *sisteme vitroase* sau, pur și simplu, *sticle*. Rețelele de atomi caracteristice structurilor sticloase își datoresc stabilitatea forțelor de valență, asimilabile legăturilor ionice din cristale; rețelele lichide prezintă însă foarte multe iregularități structurale, redînd doar forma „înghețată" a dezordinii din topitură. Moleculele unor alcooli polivalenți, ca glicerina sau glicolul, în stare subrăcită sticloasă sînt legate prin aceleași punți de hidrogen ca și în cristale, numai că lor le lipsește ordinea caracteristică cristalelor.

Aspectele anterior semnalate, referitoare la caracterele generale ale stării lichide, se bazează, în mare măsură, pe rezultatele unor analize structurale experimentale. În acest sens, difracția razelor X în lichide constituie o metodă utilizată frecvent și cu deosebită eficiență în elucidarea particularităților fizico-structurale. Cu mijloacele acestei metode, se dovedește că probabilitatea de a găsi o moleculă oarecare la o anumită distanță față de o moleculă reper poate fi redată de o curbă de forma ilustrată în figura 75. Se observă că moleculele din imediata vecinătate a moleculei considerate se află la o distanță determinată, echivalentă cu interdistanța atomilor sau ionilor în cristale, însă cele mai îndepărtate, aflate la cîțiva angströmi, sînt dispuse dezordonat, dispărînd astfel ordinea în apropiere, caracteristică microdomeniului moleculei-reper.

Experimental, se demonstrează că la creșterea temperaturii, urmărind curba repartiției densității moleculelor în raport cu o moleculă dată, această dezordine este din ce în ce mai pronunțată, cînd se tinde spre temperatura critică.

7.2. Teorii referitoare la structura și la viscozitatea lichidelor

Mecanismul curgerii și corelării sale cu rezistența vîscoasă manifestată de un lichid, comportă un studiu strîns legat de procesul difuziei moleculare și o interpretare bazată pe cunoașterea aprofundată a particularităților sale fizico-structurale.

Determinarea structurii, chiar și în cazul celor mai simple lichide, constituie o problemă deosebit de complexă.

Literatura de specialitate oferă numeroase exemple de moduri de abordare și de interpretare a problemelor generate de interdependența caracteristicilor de structură și de curgere ale lichidelor. Printre acestea, se remarcă ipoteza potrivit căreia lichidul poate fi considerat un amestec de molecule și de goluri; o asemenea ipoteză de lucru a constituit un însemnat pas înainte în procesul spinos al înțelegerii și al explicării judicioase a proprietăților de echilibru ale lichidelor. Concepția lui Eyring [14], în acest sens, a jucat un rol decisiv, ea fiind într-o anumită privință anticipată și dezvoltată de Ia. Frenkel [15] încă din anul 1946, sub numele de *teoria golurilor.*

Fenomenele de difuzie moleculară și de curgere vîscoasă pot fi discutate și explicate pe baza unui model simplu, imaginat în acest context.

7.2.1. Difuzia moleculară în lichide

În limitele teoriei golurilor, se consideră că lichidul este format dintr-o rețea cvasielastică, care prezintă numeroase locuri vacante — *goluri,* în locul celulelor din rețea.

Dacă la un moment dat, molecula de lichid ajunge la o energie cinetică suficient de mare, ca urmare a fluctuațiilor statistice inerente agitației termice, aceasta, adică molecula, începe să vibreze cu elongații atît de mari, încît pătrunde în microdomeniul de existență al celulei vecine. În această conjunctură locală, interacțiunea moleculei considerate cu vecinii săi devine atît de mare, încît această moleculă migratoare cedează din energia pe care o are și nu mai poate reveni în poziția inițială de echilibru. Locul rămas astfel vacant constituie un *gol.* Deci printr-un asemenea mecanism, se formează, simultan, un gol și un defect de rețea. În lichide, numărul acestor goluri depășește cu mult pe cel din cristalele reale.

Se poate considera că în absența unor forțe externe, moleculele unui lichid se mișcă într-o groapă de potențial de înălțime U (fig. 76). Saltul unei molecule într-o nouă poziție de echilibru este posibil numai dacă energia sa, definită în această conjunctură ca *energie de activare,* este cel puțin egală cu înălțimea barierei de potențial U; în golul creat prin acest salt poate sări o altă moleculă.

Dacă se consideră că la un salt al nodului, ca element de rețea, sau al golului, se parcurge o distanță δ de circa 10^{-8}cm, atunci viteza de deplasare se poate exprima simplu:

$$v = \frac{\delta}{t} = \frac{\delta}{t_0} e^{-\frac{U}{kT}}. \qquad (301)$$

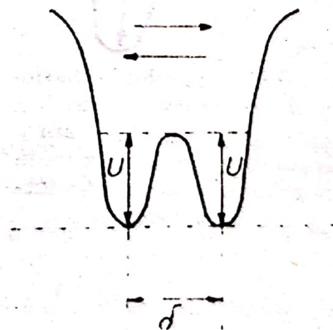


Fig. 76. Dependența barierei de potențial de poziția moleculei aflate în apropierea unui gol, în absența forțelor externe.

unde k este constanta lui Boltzmann, T — temperatura absolută, t — timpul în care se efectuează schimbarea pe poziție, iar t_0 — timpul în care s-ar face aceeași schimbare, dar în absența barierei de potențial ($U = 0$). Între t și t_0 se admite următoarea relație:

$$t = t_0 e^{-\frac{U}{kT}}. \qquad (302)$$

Viteza moleculei, în cazul $U = 0$, constituie așa-numita *viteză fundamentală*:

$$v_0 = \frac{\delta}{t_0}. \tag{303}$$

ea fiind de ordinul 10^5cm/s; se constată, prin urmare, că în absența barierei de potențial, această migrație se face cu o viteză comună teoriei cinetice a gazelor.

Frecvența sau numărul salturilor în unitatea de timp este determinată atît de numărul golurilor, cît și de înălțimea barierei de potențial U, la o temperatură T:

$$\nu_s = n_g \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \tag{304}$$

Salturi de acest tip se produc în toate direcțiile, iar ansamblul lor se identifică cu *difuzia moleculară* în sistemele lichide.

De reținut caracterul dependenței difuziei moleculare de temperatură, adică creșterea acesteia cu temperatura după o lege exponențială (304).

7.2.2. Viscozitatea lichidelor

Dacă lichidul se află, la un moment dat, într-un cîmp de tensiuni de forfecare, bariera de potențial se deformează în sensul forțelor externe relativ mari, căpătînd forma ilustrată în figura 77; aici, saltul moleculei este considerat arbitrar, de la stînga la dreapta.

În această situație, lichidul prezintă fenomenul de *difuzie moleculară forțată*.

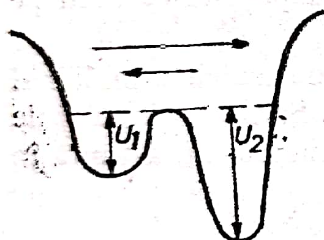


Fig. 77. Dependența barierei de potențial de poziția moleculei aflate în apropierea unui gol, în prezența unor forțe externe de forfecare.

Trecînd din poziția corespunzătoare energiei de activare U_1 în cea corespunzătoare energiei U_2, molecula cîștigă o energie de activare $\Delta E_a = U_2 - U_1$. Așadar, acțiunea forțelor externe modifică barierele de potențial, care devin mai înalte în sensul opus tensiunilor de forfecare.

Forțele de forfecare, sau de alunecare, se transmit și stratului următor, intervenind printr-un mecanism analog celui descris mai înainte; din aproape în aproape, se ajunge la deplasarea macroscopică a lichidului. Se observă că alunecarea unui strat pe altul se face datorită unei diferențe de viteză a acestora; se definește astfel *viteza medie relativă*:

$$\langle v \rangle = \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} \cdot \delta. \tag{305}$$

Viteza $\langle v \rangle$ este însă proporțională cu forța F care determină curgerea, încît se poate scrie că:

$$\langle v \rangle = \nu_1 \cdot F \tag{306}$$

unde ν_1 reprezintă *mobilitatea* moleculei sau entității structurale.

Conform definiției tensiunii de forfecare τ, exprimată prin raportul dintre forța F și aria δ^2 care revine unei molecule implicate în această deformare,

se poate scrie:

$$F = \delta^2 \cdot \tau. \tag{307}$$

Ţinînd seama de relaţiile (306) şi (307), gradientul vitezei dv/dx (305) se exprimă:

$$\frac{dv}{dx} = \nu_1 \cdot \delta \cdot \tau = \varphi \cdot \tau. \tag{308}$$

Se ajunge în acest mod la mărimea:

$$\varphi = \nu_1 \cdot \delta, \tag{309}$$

care reprezintă *fluiditatea* lichidului.

Tensiunea de forfecare τ cuprinsă în (308) are, în consecinţă, expresia din relaţia:

$$\tau = \frac{1}{\varphi} \cdot \frac{dv}{dx} = \eta \cdot \frac{dv}{dx}, \tag{310}$$

care redă chiar legea lui Newton.

Mărimea η apărută astfel ca inversă a fluidităţii φ,

$$\eta = \frac{1}{\varphi},$$

reprezintă coeficientul de viscozitate sau *viscozitatea* şi caracterizează frecarea internă a două straturi nemijlocite din lichid.

Ţinînd seama de modul abordării acestei analize, se impune şi constatarea că viscozitatea η depinde de volumul liber, adică de volumul tuturor golurilor din lichid. B a c i n s k i [16] a propus o formulă empirică, care leagă viscozitatea (considerată ca fiind independentă de presiune) de variaţia volumului:

$$\eta = \frac{c}{v - v_0} \tag{311}$$

unde v este volumul specific al lichidului, iar v_0 — volumul specific minim pînă la care poate fi comprimat lichidul la o temperatură apropiată de 0 K, fără tranziţie de fază; $v - v_0$ reprezintă deci volumul golurilor, sau volumul liber al lichidului.

Această formulă îşi găseşte o confirmare experimentală satisfăcătoare în cazul lichidelor neasociate, în condiţii de variaţie a volumului cu temperatura şi la presiune constantă.

Dependenţa pronunţată a viscozităţii lichidelor de temperatură este datorată energiei de activare a curgerii vîscoase, adică energiei necesare pentru a crea noi goluri în structura lichidului. Aşadar, viscozitatea variază cu temperatura, după o relaţie de forma:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \tag{312}$$

unde E_a reprezintă energia de activare a curgerii vîscoase. Reprezentînd grafic dependenţa logaritmului viscozităţii (log η) în funcţie de inversul temperaturii ($1/T$) (fig. 78) se obţine o dreaptă.

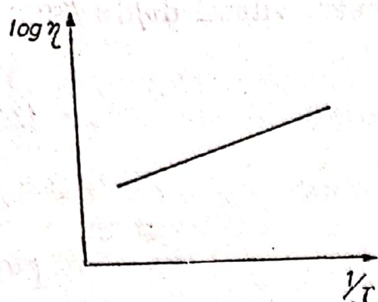


Fig. 78. Dependenţa viscozităţii de temperatură.

La o formă asemănătoare a dependenţei viscozităţii de temperatură, exprimată prin relaţia (312) şi argumentată riguros din punct de vedere fizic, a ajuns şi Arrhenius, pe cale empirică.

7.3. Teoria termodinamic-statistică a soluţiilor polimere diluate

Studiul caracteristicilor fizice ale soluţiilor polimere diluate prezintă un interes deosebit, dată fiind natura interdependenţelor existente între viscozitatea soluţiei şi particularităţile structural-conformaţionale ale macromoleculelor solutului.

Teoriile elaborate în scopul elucidării mecanismului de interacţiune a macromoleculelor cu micromoleculele solventului relevă rolul specific al diferiţilor parametri de configuraţie şi repercutarea acestora în corelarea unor importante funcţii termodinamice caracteristice.

Interacţiunile inter- şi intramoleculare, efectele de volum şi caracteristicile geometrice ale conformaţiilor macromoleculare sînt examinate, totodată, la nivelul acestor teorii şi în strînsă concordanţă cu proprietăţile hidrodinamice ale soluţiilor polimere diluate, ca sisteme binare cu un component macromolecular.

Starea fizică cvasiindependentă a moleculelor polimere din soluţiile extrem de diluate poate fi caracterizată foarte elocvent de funcţii termodinamice caracteristice. *Entropia de amestec a polimerului cu solventul* este o asemenea funcţie cu un pronunţat caracter probabilistic şi cu o deosebită eficienţă în investigarea stărilor termodinamice ale sistemului binar considerat. Calculul acestei entropii se poate efectua în baza metodelor generale ale mecanicii statistice, fără a se apela la modele şi analogii complicate; modelul imaginat pentru o reliefare fizică mai concludentă a diferitelor interdependenţe de către Flory şi Huggins [17, 18], cunoscut ca *model bidimensional pseudoreticular*, constituie una din premisele de bază ale dezvoltării teoriei elaborate de ei. Teoria Flory-Huggins permite calculul funcţiilor termodinamice caracteristice pentru soluţiile polimere diluate, prezentînd interes totodată şi prin situarea ei la baza altor teorii statistice cu acelaşi obiect, cum ar fi, de exemplu, teoria Flory-Krigbaum [19].

Modelul de reţea are caracteristic — în funcţie de particularităţile geometriei reţelei — aşa-numitul *număr de coordinaţie*, sau *parametru coordinativ*, z; acesta este chiar numărul celulelor elementare nemijlocit vecine celulei din

rețea, susceptibilă și ea de a fi ocupată de o entitate sau de alta a sistemului de micromolecule de solvent și verigi de lanț macromolecular.

Astfel, pentru o rețea tridimensională cu celule elementare cubice, parametrul coordinativ z este egal cu 6, pe cînd pentru alte forme geometrice cu mai multe fețe, acesta poate fi mai mare.

7.3.1. *Teoria Flory-Huggins. Modelul de rețea bidimensională*

Flory și Huggins au imaginat distribuția verigilor de lanț și a micromoleculelor solventului, stabilind anumiți parametri care decurg din lungimea, geometria și conformația lanțului, pe de o parte, iar pe de alta, de forma celulei elementare.

Se admite că micromoleculele și entitățile structurale au dimensiuni comparabile.

7.3.1.1. *Entropia de amestec a soluțiilor ideale*

Comportarea soluțiilor ideale, într-un larg interval de temperaturi și de compoziții, presupune, în mod necesar, îndeplinirea simultană a două condiții care subordonează entropia și căldura de amestec a soluțiilor, ca sisteme termodinamice. Prima din aceste condiții presupune ca entropia de amestec a soluției ideale să se exprime printr-o relație de forma:

$$\Delta S_a = -k\,(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2), \tag{313}$$

iar a doua cere ca aceeași soluție să se caracterizeze totodată printr-o căldură de amestec nulă.

În ecuația (313), n_1 și n_2 reprezintă numărul de molecule de solvent, respectiv de solut; N_1 și N_2 sînt fracțiile molare respective, iar k este constanta lui Boltzmann.

Pentru a stabili expresia entropiei de amestec a unei soluții ideale, ecuația (313), se consideră un sistem binar constituit din două specii moleculare, cu dimensiuni și configurații sterice comparabile. Într-un amestec de acest gen, o moleculă de specie dată poate fi înlocuită de alta, aparținînd celeilalte specii fără ca situația moleculelor vecine din soluție să fie astfel afectată.

Se consideră că în lichidele pure, sau în soluțiile binare obișnuite, așezarea moleculelor este suficient de regulată pentru a justifica alegerea unei rețele convenabile în modelarea presupusă de teoria dezvoltată în cazul sistemului binar dat [20] (fig. 79). În acest caz, cele două specii de molecule au geometrii care le fac comparabile pînă la identificare.

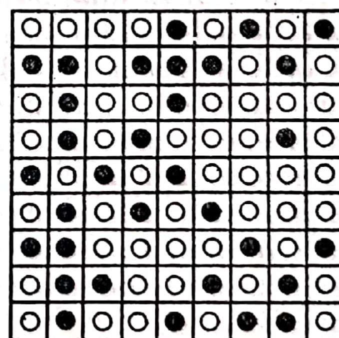


Fig. 79. Modelul de rețea adecvat teoriei soluțiilor binare micromoleculare.

Entitățile structurale ale unui sistem simplu pot fi aranjate în celulele rețelei într-un mod unic, dată fiind identitatea lor; numărul aranjamentelor posibile ale entităților structurale proprii componentelor sistemului binar este însă foarte mare, caracterizarea distribuției entităților celor două componente fiind posibilă prin introducerea unei mărimi cu precădere statistică, cum este *entropia de amestec* a solventului cu solutul. Această mărime poate fi introdusă pornind de la relația fundamentală a mecanicii statistice:

$$\Delta S_a = k \cdot \ln \Omega; \tag{314}$$

Ω indică aici numărul configurațiilor posibile într-o macrostare dată, adică, în cazul de față, numărul total al modurilor de aranjare a celor n_1 molecule identice de solvent și n_2 molecule de substanță dizolvată, în rețeaua constituită din $n = n_1 + n_2$ celule elementare. Ω poate fi considerat chiar numărul de combinări a n elemente luate cîte n_1, adică:

$$\Omega = C_n^{n_1} = \frac{n!}{n_1! \cdot n_2!}. \tag{315}$$

Entropia de amestec depășește cu mult entropia uneia sau alteia dintre componente.

Dacă se ține seama în relația (314) de expresia mărimii Ω din (315) și se folosește, pentru simplificare, formula de aproximație a lui Stirling:

$$\ln n! = n \cdot \ln n - n,$$

se obține entropia de amestec a soluției în funcție de numerele n_1 și n_2 de molecule de solvent, respectiv de solut:

$$\Delta S_a = -k\left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1+n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1+n_2}\right) \tag{313'}$$

sau, prin intermediul fracțiilor molare:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} \text{ și } N_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2},$$

se obține

$$\Delta S_a = -k(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2),$$

regăsindu-se astfel relația (313).

În pofida aproximațiilor făcute în efectuarea calculelor, relația (313), stabilită pentru entropia de amestec a soluției ideale, prezintă însă un grad mare de generalitate; ea este aplicabilă chiar și în cazul soluțiilor cu molecule simple, ale căror componente comportă specii moleculare diferite morfologic.

7.3.1.2. *Entropia de amestec a soluțiilor polimere*

Studiul termodinamic-statistic al soluțiilor macromoleculare trebuie să aibă în vedere interacțiunile moleculelor polimere cu micromoleculele solventului, precum și implicațiile diferenței dintre dimensiunile acestora, știut fiind că macromolecula este de mii de ori mai mare decît molecula ordinară. Forțele intermoleculare întîlnite la nivelul elementelor structurale ale unei astfel de soluții au efecte complicate de modul manifestării lor, atît ca interacțiuni ale micromoleculelor solventului cu verigile de lanț, cît și ca interacțiuni caracteristice uneia sau alteia din conformațiile macromoleculare posibile.

Lanțul macromolecular poate fi considerat un sistem alcătuit din x segmente, ca unități repetabile. Entitatea structurală considerată în studiul amestecurilor este definită convențional ca fiind acea parte a moleculei polimere care are nevoie de același spațiu în rețea, ca și o moleculă de solvent. În limitele acestei convenții, un segment și o moleculă de solvent se pot înlocui reciproc în rețeaua dată. O soluție polimeră impune caracteristic obligativitatea dispunerii neîntrerupte a celor x segmente ale unui lanț în celulele rețelei (fig. 80). Succesiunea dispunerii segmentelor unui lanț în celule este impusă

de însăşi natura configuraţiei macromoleculare, fiind condiţionată totodată şi de mărimea sferei de coordinaţie a reţelei, reprezentată prin numărul coordinativ z.

Entropia de amestec a unei soluţii polimere include, pe lîngă entropia unei soluţii obişnuite, şi *o entropie de configuraţie,* care se datoreşte mişcării micro-browniene, efectuată de verigile sau segmentele de lanţ în interiorul macromoleculelor. Această entropie suplimentară este determinată de schimbarea poziţiilor reciproce ale verigilor faţă de micromoleculele din sfera lor de coordinaţie, dar nu afectează poziţia centrului de masă al macromoleculei.

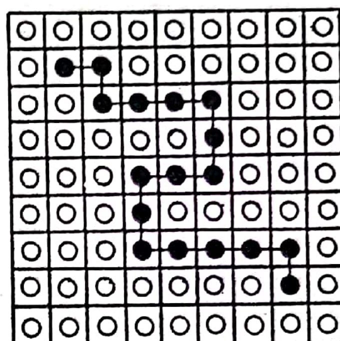


Fig. 80. Dispunerea condiţionată a segmentelor de lanţ într-o reţea bidimensională.

Pentru a deduce formula entropiei de amestec, pornind de la considerente statistico-probabilistice, este necesar să se găsească mai întîi numărul modurilor posibile de dispunere spaţială a segmentelor de lanţ macromolecular şi a micromoleculelor de solvent în celulele pseudoreţelei. Se consideră că în fiecare din cele n celule poate intra fie o entitate structurală, fie o micromoleculă.

Notînd cu n_1 numărul micromoleculelor de solvent, iar cu n_2, numărul moleculelor polimere, alcătuite fiecare din cîte x entităţi structurale, se deduce că pentru tot colectivul statistic de entităţi structurale este necesară o reţea de cel puţin $n = n_1 + x \cdot n_2$ celule elementare. Pentru a exprima probabilitatea statistică globală adecvată modurilor de aranjare a macromoleculelor în sistemul reticular considerat, se presupune că la un moment dat se află introduse în celulele acestuia un număr i din cele n_2 molecule polimere. Introducerea macrolanţului $i + 1$ în reţea presupune un număr de moduri posibile de aranjare, care este funcţie de numărul celulelor rămase încă neocupate. În această situaţie, introducerea primei verigi $(i \cdot x + 1)$ a lanţului macromolecular $i + 1$ se poate face în oricare din cele $n + ix$ celule disponibile. Pentru veriga următoare din lanţ, adică veriga $ix + 2$, condiţiile de introducere conţin o restricţie suplimentară, deoarece aceasta nu mai poate ocupa decît o celulă imediat vecină aceleia în care a fost introdusă veriga precedentă, dată fiind coerenţa lanţului.

În acelaşi timp, este necesar să se ţină seama şi de mărimea părţii din reţea ocupată de verigile celor i macromolecule care au fost deja introduse. Notînd cu w_i probabilitatea ca o celulă (de exemplu, cea atribuită primei verigi a lanţului $i + 1$) să fie ocupată, numărul diferitelor poziţii disponibile în reţea pentru veriga $ix + 2$ din lanţul polimer $i + 1$ va fi dat de $z(1 - w_i)$; pentru veriga a treia, şi cele următoare, acest număr va fi $(z-1)(1 - w_i)$ (dacă lanţul este rigid). În aceste expresii apare explicită condiţia restrictivă impusă de existenţa sferei de coordinaţie şi de reducerea cu o unitate a numărului de coordinaţie după introducerea primei verigi a lanţului polimer $i + 1$. Ţinînd seama de condiţiile enumerate, introducerea lanţului $i + 1$ în reţea este legată de un număr de dispuneri posibile, exprimabil prin relaţia:

$$w_{i+1} = \frac{1}{2} z (n - ix) (z-1)^{x-2} (1-w_i)^{x-1}. \tag{316}$$

Numărul total al modurilor de dispunere a celor n_2 molecule polimere în pseudoreţeaua considerată este, potrivit raţionamentului şi premiselor sim-

plificatoare ale acestei teorii [21, 22]:

$$W = \frac{1}{n_2!} \cdot \prod_{i=1}^{n_2} w_i. \tag{317}$$

În expresia probabilității statistice globale a modurilor de dispunere a macromoleculelor în rețea, se consideră că toate macromoleculele introduse în celule, rînd pe rînd, sînt identice.

Probabilitatea ca o celulă, arbitrar aleasă, să fie liberă este dată de relația:

$$1 - w_i = \frac{n - ix}{n} = 1 - \frac{ix}{n}. \tag{318}$$

În estimarea mărimii w_i, nu se ține însă seama de faptul că fiecare verigă de lanț este înconjurată, în primul rînd, de verigile macromoleculei din care face parte ea însăși. În această situație, chiar la o diluție extremă, mărimea ix/n din relația (318) nu devine prea mică, dat fiind că în macromolecula ghem-statistic, concentrația volumică a verigilor de lanț rămîne totuși suficient de mare; mărimea ix/n se află în acest caz în bună concordanță cu gradul sau măsura în care sînt ocupate celulele rețelei, adică cu probabilitatea w_i. Observațiile făcute pînă aici permit un nou mod de exprimare a probabilității din relația (316) și anume:

$$w_i = (n - ix)^x \left(\frac{z-1}{n}\right)^{x-1}. \tag{319}$$

Parametrul coordinativ z apare în expresia probabilității w_{i+1} prin mărimea $z-1$, introdusă cu ocazia stabilirii relației (316); această substituire a parametrului z nu afectează însă prin erori semnificative rezultatele, dat fiind faptul că $z-1$ apare la o putere al cărei exponent $x-1$ este relativ mare.

Expresia probabilității w_{i+1} poate fi simplificată și restrînsă prin dezvoltarea în serie a cantității $\ln\left(1 - \frac{ix}{n}\right)$, după cum urmează:

$$w_{i+1} = \frac{(n - ix)!}{[n - (i+1)x]!} \cdot \left(\frac{z-1}{n}\right)^{x-1}. \tag{320}$$

Calculul produsului $\prod_{i=1}^{n_2} w_i$ permite să se exprime probabilitatea W, sub forma:

$$W = \frac{n!}{n_2!(n - xn_2)!} \cdot \left(\frac{z-1}{n}\right)^{n_2(x-1)}. \tag{321}$$

Aplicarea relației $S = k \cdot \ln W$ conduce, în cadrul teoriei elaborate de F l o r y și H u g g i ns, la exprimarea *entropiei de configurație* a soluției macromoleculare, sub forma:

$$S_c = -k\left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + xn_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + xn_2} - n_2(x-1)\ln \frac{z-1}{e}\right]. \tag{322}$$

La această expresie a entropiei de configurație s-a ajuns după aproximația determinată de aplicarea formulei lui Stirling și prin alte cîteva simplificări admise tacit.

Mărimea evidențiată de Flory, în limitele teoriei soluțiilor de polimeri, este însă *entropia de amestec:*

$$\Delta S_a = S_c - S_{dez} \tag{323}$$

care este, după cum se observă, mai mică decît entropia soluției cu cantitatea S_{dez}, adică *entropia de dezorientare* a moleculelor de polimer. Entropia de amestec ΔS_a se identifică cu entropia de configurație S_c a soluției macromoleculare, atunci cînd se consideră că moleculele solventului sînt dispuse ordonat în celulele pseudorețelei, iar polimerul încorporat are o structură ordonată cvasicristalină; caracterul ordonat al dispunerii reciproce a elementelor structurale monomere sau polimere ale soluției justifică neglijarea entropiei de dezorientare S_{dez}.

În cazul soluțiilor de polimeri amorfi intervine însă entropia S_{dez}, datorită dezordinii legate de încîlcirea lanțurilor macromoleculare; din această cauză, entropia de amestec a unei astfel de soluții se exprimă prin relația (323). Entropia de configurație a moleculelor de polimer amorf dezorientate S_{dez}, numită și *entropie amorfică* a polimerului, se obține considerînd în (322) că numărul moleculelor de solvent este $n_1 = 0$:

$$S_{dez} \equiv (S_c)_{n_1=0} \cong k \cdot n_2 \cdot \ln \frac{z-1}{e}. \tag{324}$$

Entropia de amestec a polimerului amorf cu solventul poate fi și ea exprimată cu ajutorul unei relații de forma:

$$\Delta S_a^* = S_c - S_{dez} = -k\left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + xn_2} + n_2 \ln \frac{xn_2}{n_1 + xn_2}\right). \tag{325}$$

În relația (325) apar fracțiile volumice ale solventului și respective polimerului amorf dizolvat,

$$v_1 = \frac{n_1 v_1^0}{(n_1 + xn_2)v_2^0} \text{ și } \quad v_2 = \frac{xn_2 v_2^0}{(n_1 + xn_2)v_2^0},$$

care sînt egale cu fracțiile molare, deoarece din ipoteză, $v_1^0 \equiv v_2^0$, în care v_1^0 este volumul unei entități structurale.

Aceasta permite exprimarea entropiei de amestec ΔS_a^* în funcție de ele, după cum urmează:

$$\Delta S_a^* = -k(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2). \tag{326}$$

Asteriscul indică faptul că în discuția purtată nu se iau în considerație aranjările segmentelor în interiorul unei macromolecule.

Formula (326) este pe cît de simplă, pe atît de cuprinzătoare, prezentînd un avantaj esențial față de formulele anterioare ei, prin aceea că entropia de amestec ΔS_a, în circumstanțele indicate, nu depinde de parametrul coordinativ z, specific modelului de rețea construit.

12 — c. 855

7.3.1.3. *Căldura și energia liberă de amestec*

În procesul dizolvării unui polimer amorf într-un solvent, este necesar să se ia în considerare atît fenomenul de solvatare, cît și efectul termic sau *căldura de amestec* Q_a. În condițiile realizării unui asemenea sistem binar, ce poate fi conceput ca o rețea tridimensională convenabilă unei examinări fizico-structurale eficiente, căldura Q_a apare ca o consecință a trei tipuri de interacțiuni concordante cu posibilitățile de contact ale diferitelor entități structurale (unitățile repetabile ale lanțurilor macromoleculare și moleculele solventului). Se disting astfel:

— contacte între moleculele de solvent (1,1);

— contacte între entitățile structurale (2,2);

— contacte eterogene (1,2) între molecule de solvent și entități structurale de lanț.

Considerînd $E(1,1)$, $E(2,2)$ și $E(1,2)$ energiile de contact proprii interacțiunilor diferitelor perechi posibile de elemente structurale din sistem, se poate exprima, de exemplu, variația energiei $\Delta E(1,2)$ la asocierea unei perechi, după cum urmează [23]:

$$\Delta E(1,2) = E(1,2) - \frac{1}{2}[E(1,1) + E(2,2)]. \tag{327}$$

La baza acestei relații se află ecuația stoechiometrică:

$$E(1, 1) + E(2,2) = 2\,E(1,2),$$

obținerea soluției putînd fi identificată cu o reacție chimică în care legăturile de tipul (1,2) sînt formate din legături de tipul (1,1) și (2,2), în proporții egale.

Admițînd că la realizarea contactelor de acest fel, căldura degajată poate fi pusă pe seama variației ΔE a energiei de interacțiune, se poate determina căldura de amestec $Q_a(1,2)$ aferentă contactelor de tip (1,2), știind că variația căldurii de amestec este egală și de semn contrar cu variația energiei $\Delta E(1,2)$:

$$Q_a(1,2) = -\Delta E(1,2). \tag{328}$$

Dacă în soluție se găsesc $P_{1.2}$ perechi de entități structurale între care contactele sînt de tipul (1,2), atunci *energia de contact* la asocierea acestor entități în soluție este dată de formula:

$$\Delta U = P_{1.2} \cdot \Delta E(1,2). \tag{329}$$

Numărul $P_{1.2}$ al perechilor eterogene se calculează folosind modelul de rețea imaginat pentru realizarea soluției. Probabilitatea de a găsi în imediata vecinătate a unei verigi de lanț molecule de solvent este aproximativ proporțională cu fracția de volum v_1 a solventului în soluție.

Cu excepția unităților terminale ale lanțurilor macromoleculare, toate celelalte verigi elementare se găsesc în contact cu $z—2$ molecule de solvent; verigile extreme se află în contact cu $z—1$ molecule. Cu aceste precizări, numărul perechilor eterogene $P_{1.2}$ poate fi exprimat cu ajutorul relației:

$$P_{1.2} = v_1 \cdot n_2 \cdot [(z-2)x + 2] \cong z \cdot n_2 \cdot x \cdot v_1. \tag{330}$$

Avînd în vedere proporționalitatea existentă între fracțiile de volum v_1 și v_2 și respectiv, numerele n_1 și n_2 de entități structurale din soluție:

$$\frac{xn_2}{n_1} = \frac{v_2}{v_1}, \tag{331}$$

relaţia (330) se mai poate exprima şi sub forma:

$$P_{1,2} = z \cdot n_1 \cdot v_2. \qquad (332)$$

Exprimînd în acest mod numărul perechilor eterogene $P_{1,2}$ din formula (329) în funcţie de parametrul coordinativ z, se obţine următoarea expresie pentru energia de contact:

$$\Delta U = z \cdot \Delta E(1, 2) \cdot n_1 \cdot v_2, \qquad (333)$$

care reprezintă cunoscuta *formulă a lui Van Laar,* aplicabilă în cazul oricărui sistem de două componente. Formula (333) nu stabileşte nici o legătură directă între energia de contact ΔU şi gradul de polimerizare al polimerului dat, ceea ce face ca ea să fie valabilă atît pentru moleculele solventului, cît şi pentru macromoleculele solutului.

Presupunînd că molecula de solvent este constituită din x_1 segmente, ecuaţia (333) devine:

$$\Delta U = z \cdot \Delta E(1,2) \cdot x_1 \cdot n_1 \cdot v_2. \qquad (333')$$

Introducînd în (333′) parametrul adimensional:

$$\varepsilon = \frac{z \cdot \Delta E(1,2) \cdot x_1}{kT}, \qquad (334)$$

devine posibilă caracterizarea, la temperatura T, a energiei de interacţiune ce revine unei molecule de solvent şi astfel se poate scrie:

$$\Delta U = k \cdot T \cdot \varepsilon \cdot n_1 \cdot v_2. \qquad (335)$$

Cantitatea kT corespunde variaţiei energiei moleculei de solvent ca urmare a introducerii ei în polimerul pur ($v_2 = 1$); introducerea moleculei de solvent printre molecule identice comportă alte interacţiuni şi deci, altă energie de contact local.

Cunoscînd expresiile entropiei de amestec ΔS_a şi a energiei de contact ΔU, devine posibilă exprimarea *energiei libere a soluţiei,* încît:

$$\Delta F_a = \Delta U - T \cdot \Delta S_a = \Delta U - T \cdot \Delta S_a^* = $$
$$= RT\,(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + \varepsilon \cdot n_1 v_2) \qquad (336)$$

(aici n_1 şi n_2 sînt numere de moli).

Formula (336) exprimă variaţia energiei libere totale la formarea soluţiei din polimerul pur, complet dezorientat şi din solventul pur.

7.3.1.4. *Cantităţi parţial molare*

O altă mărime termodinamică importantă în analizele întreprinse în cadrul teoriei statistice a soluţiilor de polimeri o constituie *potenţialul chimic.*

Potenţialul termodinamic chimic al solventului este dat de diferenţa dintre potenţialul chimic al solventului în soluţie μ_1 şi omologul solventului pur μ_1^0; el se obţine diferenţiind energia liberă de amestec ΔF_a, exprimată sub forma (336), în raport cu numărul de moli de solvent n_1:

$$\Delta \mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = RT\left[\ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) v_2 + \varepsilon \cdot v_2^2\right]. \qquad (337)$$

Este interesant şi util, sub raportul confruntării teoriei cu experienţa, să se distingă, în ecuaţia (337), contribuţia entropiei de configuraţie de entropia interacţiunilor la nivelul elementelor învecinate din soluţie.

În acest sens, printr-un calcul simplu, se ajunge la o relaţie definitorie pentru *potenţialul termodinamic chimic* al solventului [20]:

$$\Delta \mu_1 = -T \cdot \Delta \bar{S}_1^* + R T \varepsilon v_2^2, \tag{338}$$

stabilindu-se astfel că în compunerea sa intră contribuţia entropiei de configuraţie, reprezentată de obicei prin *entropia de configuraţie parţial molară relativă* a solventului în soluţie:

$$\Delta \bar{S}_1^* = - R\left[\ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) v_2\right], \tag{338'}$$

precum şi *conţinutul în căldură parţial molară relativă* sau, cum se mai spune, *căld ra de diluţie*:

$$\bar{Q}_1 = RT \varepsilon v_2^2. \tag{338''}$$

Variaţia potenţialului chimic al polimerului dizolvat μ_2 faţă de potenţialul chimic al polimerului pur μ_2^0 se exprimă diferenţiind energia liberă ΔF_a în raport cu n_2:

$$\Delta\mu_2 = \mu_2 - \mu_2^0 = RT\,[\ln v_2 - (x-1)(1-v_2) + \varepsilon \cdot x(1 - v_2)^2]. \tag{339}$$

Din expresiile potenţialelor chimice se deduc teoretic mărimi nemijlocit accesibile experienţei. Una din aceste mărimi este *activitatea* a_1 a solventului, pentru care se şi confirmă experimental valabilitatea relaţiei:

$$\ln a_1 = \frac{1}{RT}(\mu_1 - \mu_1^0) = \ln(1-v_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) v_2 + \varepsilon \cdot v_2^2. \tag{340}$$

Activitatea chimică a solventului se exprimă dealtfel, în funcţie de tensiunea elastică p_1 a vaporilor aflaţi deasupra soluţiei şi de tensiunea de vapori p_1^0 a solventului pur, în concordanţă cu legea lui Raoult, sub forma:

$$a_1 = \frac{p_1}{p_1^0}. \tag{341}$$

dacă sistemul se consideră ideal.

În aproximaţia presupusă de această definiţie, se identifică vaporii cu gazul ideal.

7.3.2. Implicaţii şi consecinţe ale teoriei Flory-Huggins

7.3.2.1. *Ecuaţia de stare sub formă virială pentru o soluţie macromoleculară*

O altă mărime cu implicaţii deosebite în studiul termodinamic al soluţiilor de polimeri este *presiunea osmotică*. Estimarea presiunii osmotice Π a unei soluţii cu un component macromolecular are la bază următoarea relaţie termodinamică [24] echivalentă, în acest caz, cu o ecuaţie de stare, adecvată

scopului urmărit:

$$\Pi = -\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{V_1} = -\frac{RT}{V_1}\left[\ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) v_2 + \varepsilon v_2^2\right]; \quad (342)$$

V_1 reprezintă aici volumul molar al solventului.

Dezvoltînd în serie termenul $\ln(1-v_2)$ și considerînd fracția volumică v_2 ca fiind mică, mai ales în cazul soluțiilor de polimeri foarte diluate, ecuația de stare (342) poate fi pusă sub forma:

$$\Pi = \frac{RT}{V_1}\left[\frac{v_2}{x} + \left(\frac{1}{2} - \varepsilon\right) v_2^2 + \frac{v_2^3}{3} + \ldots\right]. \quad (343)$$

Deoarece presiunea osmotică a unei soluții de acest fel depinde, îndeosebi, de concentrația c a polimerului, este necesar să se releve natura dependenței $\Pi = f(c)$, în condițiile ecuației (343). În acest scop, se exprimă *volumul parțial specific* al polimerului:

$$\bar{v} = \frac{v_2}{c},$$

observîndu-se că între mărimile specificate și masa moleculară M a polimerului există relațiile [25]:

$$\frac{v_2}{xV_1} = \frac{c\bar{v}}{xV_1} = \frac{c}{M}.$$

În virtutea unor asemenea relații se stabilește următoarea ecuație de stare, sub formă virială, pentru soluția macromoleculară dată:

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} + RT\frac{\bar{v}^2}{V_1}\left(\frac{1}{2} - \varepsilon\right)c + RT\frac{\bar{v}^3}{3V_1}c^2 + \ldots \quad (344)$$

Primul termen, și anume RT/M, din membrul drept al ecuației (344) constituie termenul ideal al legii lui Van't Hoff, fiind limita către care tinde $\Pi/_c$ în condițiile unei diluții infinite [20]. Termenii următori ilustrează abaterile de la idealitate, în cadrul teoriei discutate, scoțînd în evidență limitările acestei teorii pentru soluții diluate.

În ecuația (344), cu coeficienți de virial, apare cu o semnificație fizică particulară, alături de primul coeficient $A_1 = 1/M$, cel de-al doilea coeficient de virial:

$$A_2 = \frac{\bar{v}^2}{V_1}\left(\frac{1}{2} - \varepsilon\right) = \frac{\bar{v}^2}{2V_1}(1 - 2\varepsilon), \quad (345)$$

prin care sînt luate în considerație forțele de interacțiune legate de căldura de dizolvare, inclusă în *energia de interacțiune*:

$$\varepsilon = \frac{z \cdot \Delta E(1,2)}{kT} = -\frac{z \cdot Q_a(1,2)}{kT},$$

care reprezintă, de fapt, căldura de dizolvare, $z \cdot Q_a\,(1,2)$, raportată la o unitate monomeră.

Dacă se ia în considerație și *entropia de solvatare*, adică dacă se scrie:

$$\Delta E(1,2) = \Delta U(1,2) - T \cdot \Delta \bar{S}^*(1,2), \qquad (346)$$

energia de interacțiune devine:

$$\varepsilon = \frac{z \cdot \Delta E(1,2)}{kT} = \frac{z \cdot \Delta U(1,2)}{kT} - \frac{z \cdot \Delta \bar{S}^*(1,2)}{k} = \frac{a}{kT} - b. \qquad (347)$$

Prin urmare, al doilea coeficient de virial se poate exprima sub forma:

$$A_2 = \frac{\bar{v}^2}{2V_1}\left(1 + 2b - \frac{2a}{kT}\right) = \frac{\bar{v}^2\,(1+2b)}{2V_1}\left[1 - \frac{2a}{k(1+2b)T}\right]. \qquad (348)$$

Făcînd înlocuirile:

$$\psi = \frac{1+2b}{2}$$

și

$$\Theta = \frac{2a}{k(1+2b)}$$

se ajunge la expresia finală a celui de-al doilea coeficient de virial:

$$A_2 = \frac{\bar{v}^2}{V_1} \cdot \psi \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right). \qquad (349)$$

Se observă că în constanta Θ sînt incluse atît căldura cît și entropia de solvatare, în timp ce constanta ψ depinde numai de entropia de solvatare, corespunzătoare unei verigi de lanț macromolecular.

7.3.2.2. *Caracterul interacțiunilor moleculare relevat cu ajutorul celui de-al doilea coeficient de virial. Temperatura* Θ

Ecuația (349) concretizează unul din aspectele principale ale teoriei Flory-Huggins, conturînd totodată și cîteva consecințe imediate. Astfel, se poate arăta cu ajutorul ei că în solvenți buni, dizolvarea polimerului este însoțită de o energie liberă de solvatare negativă. Se admite, prin urmare, că efectul termic al dizolvării $Q(1,2)$ este pozitiv și, ca atare, mărimea $T \cdot \Delta \bar{S}^*(1,2)$ este pozitivă, încît descreșterea energiei $\Delta U(1,2) = -Q_a(1,2)$ să nu poată fi compensată.

Așadar, coeficientul A_2 este întotdeauna pozitiv, ca o ilustrare a caracterului predominant repulsiv al forțelor intermacromoleculare, interesante în special prin natura lor entropică.

În cazul soluțiilor de polimeri cu solvenți buni, în care concentrația macromoleculelor este relativ mare, posibilitatea modificărilor de conformație a lanțurilor se restrînge sensibil. Forțele intermacromoleculare acționează, în această conjunctură, în direcțiile după care se efectuează mișcarea termică a lanțurilor macromoleculare, manifestînd un pregnant caracter repulsiv.

În solvenții răi, macromoleculele au o comportare care se caracterizează fie printr-o căldură de dizolvare $Q(1,2)<0$ (cînd $\Delta U(1,2)>0$), fie prin $Q(1,2)>$ >0, dacă $b<0$. Se observă, urmărind egalitatea expresiilor echivalente:

$$1-\frac{2a}{k(1+2b)T}=1-\frac{\Theta}{T}, \qquad (350)$$

că în cazul soluțiilor de polimeri cu solvenți răi, al doilea coeficient de virial este susceptibil de micșorare pînă la anulare.

Astfel, dacă o asemenea soluție este adusă la o temperatură $T=\Theta$, se constată că soluția are în punctul Θ o comportare ideală, caracterizată de atin-

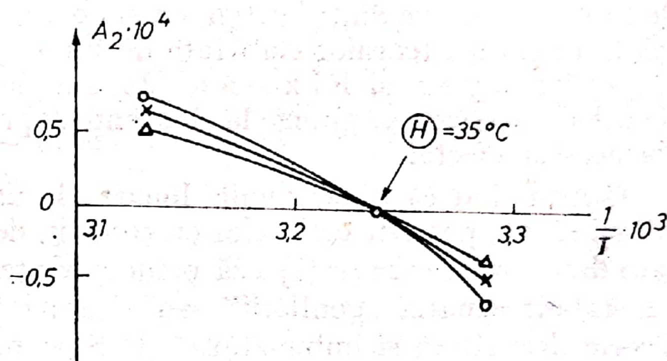


Fig. 81. Dependența de temperatură a celui de-al doilea coeficient de virial, pentru diferite fracții de polistiren dizolvate în ciclohexan.

gerea unui echilibru de compensare între repulsiile cinetice ale macromoleculelor și de creșterea energiei libere ca efect al solvatării. Dacă $T<\Theta$, devin predominante forțele intermacromoleculare atractive și $A_2<0$.

Teoria lui Flory conduce, printre altele, la concluzia potrivit căreia coeficientul A_2 în punctul Θ nu depinde de masa moleculară M a polimerului. O asemenea concluzie este confirmată experimental în cazul unor soluții în ciclohexan ale cîtorva fracții de polistiren (fig. 81). Se observă că pentru toate fracțiile de polistiren investigate, există un punct de intersecție comun al curbelor care reprezintă dependența de temperatură a celui de-al doilea coeficient de virial; acest punct coincide cu *temperatura Flory* sau *temperatura* Θ. Valoarea sa pentru sistemul clasic polistiren-ciclohexan este:

$$\Theta = 308{,}5 \pm 0{,}5 \text{ K } [26].$$

În mod obișnuit, temperatura Θ se determină prin măsurători de difuzie a luminii, folosind dependența de temperatură a celui de-al doilea coeficient de virial și avînd în vedere faptul că în solvent pur, temperatura Θ este concordantă cu $A_2=0$.

În apropierea temperaturii Θ, coeficienții de virial A_2 ai fracțiilor polimere examinate (fig. 81) depind în mică măsură de masa moleculară. Curbele $A_2 =$ $=f(1/T)$ devin tot mai divergente prin îndepărtarea, într-un sens sau în altul, de punctul Θ și astfel experiența nu mai confirmă, din acest punct de vedere, concluziile teoretice. Coincidența între teorie și experiență este satisfăcătoare doar atunci cînd se folosesc solvenții răi, iar temperatura soluțiilor de polimeri nu este mult depărtată de punctul Θ.

În studiul statistic al particularităților fizico-structurale ale lanțului macromolecular izolat se acordă o mică importanță rolului pe care îl joacă, în comportarea de ansamblu a moleculei polimere, grosimea și volumul acesteia, precum și forțele de interacțiune la nivelul entităților structurale constituente. O tra-

tare teoretică, concordantă prin concluziile sale cu comportarea fizică reală a unui lanţ macromolecular, presupune atribuirea unui volum finit fiecărei entităţi, astfel încît să se excludă încălcarea principiului impenetrabilităţii (spaţiul ocupat de o entitate structurală nu poate fi ocupat în acelaşi timp şi de altă entitate).

O consecinţă imediată decurgînd din respectarea acestui principiu elementar este determinată de luarea în considerare a forţelor repulsive sau, ceea ce este totuna, considerarea influenţei acestor forţe asupra sferei de coordinaţie a ghemului statistic macromolecular; dimensiunile proprii ghemului statistic sînt mai mari decît cele calculate cînd se ignoră efectele repulsiei entităţilor structurale.

Rezultatele obţinute sînt mai conforme realităţii dacă se ţine seama atît de forţele atractive dintre verigi, cît şi de cele dintre verigi şi moleculele de solvent. În cadrul teoriilor elaborate de F l o r y şi F o x [27] sau de Z i m m, S t o c k m a y e r şi F i x m a n [28] sînt indicate şi folosite metode simple de calcul prin care se ajunge la elocvente expresii cantitative privind contribuţia acestor efecte.

Considerînd că dimensiunile liniare ale unui lanţ macromolecular real ar trebui să fie, potrivit calculelor cu corecţii, de α ori mai mari decît cele rezultate din teoriile care neglijează predominanţa forţelor repulsive, Flory şi Fox au stabilit ecuaţia „gonflării" sau a „îmbibării" ghemului macromolecular. Teoria dezvoltată şi îmbunătăţită de Stockmayer, Zimm şi Fixman conduce la stabilirea unei *ecuaţii de stare a macromoleculei îmbibate*:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = D_0 \psi M^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right) \tag{351}$$

unde α este parametrul gonflării, iar D_0 un coeficient independent de masa moleculară M a polimerului.

Ecuaţia (351) permite să se constate că efectele de volum în circumstanţele menţionate sînt nemijlocit legate de valoarea coeficientului de virial A_2. Soluţia de polimer are o comportare cvasiideală atunci cînd factorul $\left(1 - \frac{\Theta}{T}\right)$ se anulează, adică atunci cînd în punctul Θ, efectele de volum se compensează sau, ceea ce este totuna, cînd $\alpha = 1$.

Teoriile elaborate cu privire la comportarea macromoleculelor în soluţii evidenţiază faptul că efectele de volum apărute ca manifestări ale repulsivităţii verigilor de lanţ se repercutează nu numai asupra dimensiunilor medii ale macromoleculelor, ci şi asupra proprietăţilor hidrodinamice ale acestora.

Din reunirea rezultatelor teoretice obţinute de Flory, ca şi din confruntarea cu faptele experimentale a diverselor teorii elaborate în legătură cu comportarea fizică a macromoleculelor în soluţii, se pot trage şi alte concluzii interesante referitoare la influenţele reciproce la nivelul micro- şi macromoleculelor din soluţiile de polimeri. Astfel, se poate constata că parametrul termodinamic $\left(1 - \frac{\Theta}{T}\right)$ intervine atît în expresia coeficientului A_2, reliefînd caracterul interacţiunilor moleculare, cît şi în ecuaţia gonflării lanţului macromolecular izolat, pentru a evidenţia interacţiunile care au loc în intimitatea ghemului macromolecular îmbibat cu micromoleculele solventului.

Capitolul VIII

VISCOZIMETRIA SOLUȚILOR MACROMOLECULARE

8.1. Polimeri în soluție

Amestecurile de lichide, sau solidele dizolvate în lichide, dau în mod obișnuit sisteme capabile de evidentă manifestare a fenomenului de curgere.

Sistemele binare apte de curgere pot fi caracterizate simplu de o viscozitate η, estimabilă în funcție de viscozitățile η_1 și η_2 ale componentelor sale și de fracțiile N_1 și N_2 corespunzătoare:

$$\eta = \eta_1 N_1 + \eta_2 N_2$$

Experiențele efectuate în scopul verificării relației precedente demonstrează că aceasta devine improprie pentru sistemele cvasiideale. Dependența de compoziție a viscozității unei soluții cu componente lichide micromoleculare este mai degrabă o curbă decît o linie dreaptă. Pentru anumite proporții ale componentelor într-un sistem, viscozitatea acestuia poate fi mai mare decît aceea a componentului mai vîscos, sau mai mică decît aceea a componentului mai puțin vîscos. De exemplu, în cazul soluțiilor de alcool etilic în apă, viscozitatea variază în funcție de compoziție după o curbă care prezintă un maxim cu atît mai înalt cu cît temperatura este mai joasă (fig. 82) [8].

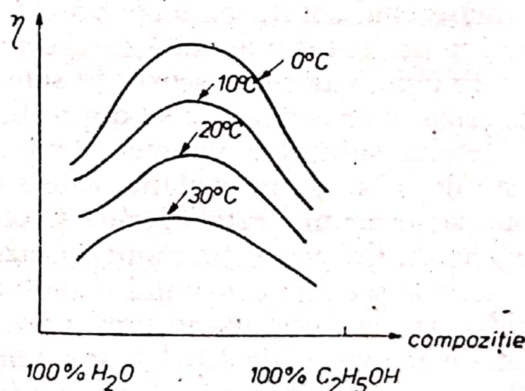


Fig. 82. Dependența de compoziție a viscozității unei soluții de alcool etilic în apă, la diferite temperaturi [8].

La dizolvarea unui polimer într-un solvent, se obține un sistem binar cu coeficienți de viscozitate ai componentelor diferiți sensibil. De exemplu, viscozitatea compusului macromolecular dintr-un sistem poate fi de ordinul 10^{11} — — 10^{14}P, pe cînd viscozitatea componentei micromoleculare este de aproximativ 10^{-3} P. Această discrepanță, care decurge din diferența dimensiunilor entităților structurale fundamentale ale celor două componente, devine determinantă pentru proprietățile mecanice specifice soluțiilor cu o componentă polimeră, relevabile, mai ales, prin *caracterul viscozităților*. Viscozitatea soluțiilor de polimeri este foarte mare în comparație cu aceea a substanțelor micromoleculare în soluție; ea depinde puternic de temperatură, de masa moleculară a

polimerului şi variază neliniar cu concentraţia soluţiei. Aceste interdependenţe particulare se manifestă diferit la concentraţii mari şi la concentraţii mici ale polimerului, în raport cu partenerul micromolecular; dealtfel, aşa se explică şi distincţia ce se face între soluţiile concentrate şi cele diluate.

Atributul *diluat* se foloseşte, de regulă, în cazul soluţiilor macromoleculare care conţin mai puţin de 1 g de polimer la 100 ml soluţie. La astfel de concentraţii, în soluţiile substanţelor de masă moleculară mică, moleculele solutului nu interacţionează practic una cu alta. Macromoleculele din soluţii care conţin cel mult 0,5 g polimer la 100 ml soluţie interacţionează, formînd *asociaţii*; asocierea de acest gen face adesea necesară extrapolarea la diluţie infinită a datelor obţinute pentru aceste cazuri.

Se constată concret că încorporarea unui polimer relativ vîscos unui solvent de viscozitate mică măreşte viscozitatea sistemului obţinut; adăugarea unei cantităţi foarte mici de polimer produce o creştere puternică a viscozităţii. Astfel, viscozitatea unei soluţii omogene foarte diluate a unui polimer cu masă moleculară ridicată poate fi de 10—20 de ori mai mare decît viscozitatea solventului.

Delimitarea soluţiilor polimere diluate de cele concentrate depinde şi de scopul urmărit printr-o asemenea tratare a lor. De pildă, pentru un tehnician care lucrează cu vopsele, o soluţie de concentraţie 5—10% este foarte diluată, pe cînd pentru un cercetător reolog care măsoară viscozitatea caracteristică a unui sistem binar cu o componentă macromoleculară o concentraţie de 1% este relativ mare [29]. Interacţiunile moleculare pot fi considerate criteriu esenţial în această delimitare. Astfel, în mod obişnuit, soluţiile se consideră *concentrate* dacă moleculele dizolvantului interacţionează sesizabil. În soluţiile polimere, această interacţie creşte rapid.

Ferry sugerează să se considere ca fiind *concentrate* soluţiile cu viscozitatea relativă mai mare decît 100.

Soluţiile concentrate sînt subdivizate, la rîndul lor, în mod convenţional, în soluţii cu concentraţie moderată şi soluţii foarte concentrate. Acestea din urmă includ soluţii care conţin o fracţie volumică de polimer de circa 0,3 sau mai mult. Tot din această categorie fac parte şi sistemele plastifiate.

Practic, valorile viscozităţii soluţiilor polimere concentrate nu se calculează pe baza unor ecuaţii, ci se obţin direct din grafice şi tabele de date verificate.

Rolul soluţiilor polimere concentrate în activitatea practică economică este deosebit de important; este suficient de menţionat că din clasa acestora fac parte nenumăratele lacuri şi vopsele, cu utilizări de neînlocuit în tehnica modernă. Concentraţia mare creează o serie de avantaje în uzilizarea practică a acestor soluţii: consumul de solvent în realizarea lor este relativ redus, iar îndepărtarea acestuia nu presupune eforturi mari. Viscozitatea mare a soluţiilor de polimeri, de tip lac sau vopsea, împiedică sedimentarea pigmenţilor. De asemenea, la concentraţii mari, apare mai net fenomenul de forfecare, propriu soluţiilor cu solvenţi buni, contribuind la îmbunătăţirea procedeelor tehnologice de depunere şi de aderenţă a vopselelor pe diverse suprafeţe.

8.2. Procedee şi metode viscozimetrice

8.2.1. Mărimi caracteristice în determinarea viscozităţii unor sisteme

În studiul viscozimetric al soluţiilor de polimeri sînt definite şi se utilizează mărimi care îşi capătă o incontestabilă confirmare în inevitabila confruntare dintre teorie şi practică. Una din mărimile de primă importanţă în investigarea

soluțiilor de polimeri este așa-numita *viscozitate relativă* (η_r), care exprimă măsura variației viscozității soluției în raport cu aceea a solventului. Așadar, viscozitatea relativă se definește ca fiind raportul dintre viscozitatea soluției η_s și viscozitatea solventului pur η_0:

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_0}. \tag{352}$$

Dată fiind dependența evidentă a viscozității de temperatură, atît η_s cît și η_0 sînt considerate la aceeași temperatură.

La dizolvarea unor substanțe solide cristaline, sau amorfe (sticle), cu viscozitate mare, viscozitatea soluției crește; în acest caz, $\eta_r > 1$. Această constatare este valabilă mai ales pentru sistemele care nu au caracter de electrolit. Se știe, de exemplu, că electroliții tari, la temperaturi joase, micșorează viscozitatea apei. Această scădere a viscozității se explică prin faptul că în cîmpul de forțe al ionilor, structura cu punți de hidrogen a apei este perturbată din cauza hidratării; rezultă astfel o creștere a mobilității moleculelor, și deci, o scădere a viscozității.

În scopul stabilirii relațiilor dintre mărimea, sau forma, macromoleculelor în soluție și viscozitatea soluției respective, H. Staudinger și W. Hener au folosit viscozitatea specifică (η_{sp}), menită să ilustreze creșterea relativă a viscozității soluției, afectată de coexistența solventului cu polimerul dizolvat. *Viscozitatea specifică* se definește ca fiind raportul dintre creșterea viscozității, datorită prezenței polimerului în soluție ($\eta_s - \eta_0$) și viscozitatea solventului pur η_0:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1. \tag{353}$$

Soluțiile de polimeri sînt caracterizate, în general, de o viscozitate specifică a cărei variație cu concentrația este neliniară. *Viscozitatea redusă*, definită ca raportul dintre viscozitatea specifică și concentrație,

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}, \tag{354}$$

crește însă aproape liniar în aceleași condiții.

O altă mărime de aceeași natură, folosită adesea, este *viscozitatea intrinsecă* $[\eta]$, denumită uneori și viscozitate internă. Pornind de la relația stabilită, încă din anul 1932, de E. Kraemer și F. van Natta [30], viscozitatea intrinsecă, sau caracteristică, se poate exprima în diferite moduri:

$$[\eta] = \lim_{c\to 0} \frac{\ln \eta_r}{c} = \lim_{c\to 0} \frac{1}{c} \ln \frac{\eta_s}{\eta_0} \tag{355}$$

sau

$$[\eta] = \lim_{c\to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c\to 0} \frac{1}{c} \left(\frac{\eta_s}{\eta_0} - 1 \right). \tag{356}$$

În expresiile (355) și (356), c este concentrația exprimată în grame la 100 ml soluție.

Deoarece viscozitatea relativă și viscozitatea specifică sînt mărimi adimensionale, viscozitatea intrinsecă $[\eta]$ are dimensiunile inversului concentrației, adică ml/g sau dl/g.

Denumirea de viscozitate intrinsecă a fost folosită prima dată de E. Kramer. La conferința internațională de polimeri (I.U.P.A.C.) din 1952, a fost adoptată denumirea de *număr limită de viscozitate* pentru $[\eta]$, care dealtfel nu are dimensiunile unei viscozități; la aceeași conferință s-a mai stabilit pentru $\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_0}$ denumirea de *raport de viscozitate*, iar pentru η_{sp}/c, aceea de *număr de viscozitate*.

Practic, viscozitatea intrinsecă poate fi determinată prin extrapolarea uneia din curbele:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = f(c)$$

sau

$$\frac{1}{c} \ln \frac{\eta_s}{\eta_0} = \frac{1}{c} \ln \eta_r = f(c), \quad \text{pentru} \quad c = 0.$$

În domeniul soluțiilor diluate de polimeri, graficele se identifică cu niște drepte. Acestea au pante diferite, dar prin extrapolare la concentrația $c = 0$, se întîlnesc în același punct de pe ordonată (fig. 83). Ordonata la origine a punctului comun, obținut prin extrapolare, reprezintă viscozitatea intrinsecă.

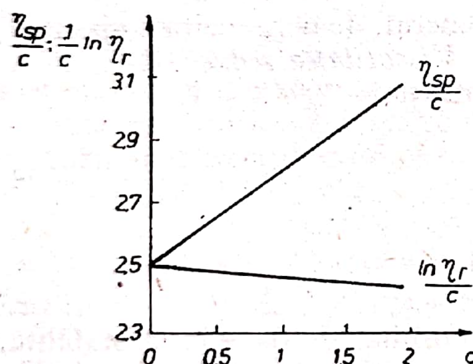


Fig. 83. Determinarea mărimii $[\eta]$ în cazul unor soluții de polistiren în toluen [31].

Intersecția celor două drepte pe axa ordonatelor este determinată prin dezvoltarea în serie a funcției logaritmice:

$$\ln \frac{\eta_s}{\eta_0} = \ln (1 + \eta_{sp}) = \eta_{sp} - \frac{\eta_{sp}^2}{2} + \ldots\ldots$$

unde termenul la pătrat și termenii de ordin superior lui η_{sp} devin neglijabili în raport cu primul termen, atunci cînd concentrația soluției tinde către zero.

Definițiile și nomenclatura acceptate pentru viscozitatea soluțiilor polimere sînt redate sistematic în tabelul 8 [32, 33].

Tabelul 8

Denumirea obișnuită	Denumirea propusă de I.U.P.A.C.	Simbolul și ecuația de definiție
Viscozitatea relativă	Raport de viscozitate	$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_0} \cong \frac{t_s}{t_0}$
Viscozitate specifică		$\eta_{sp} = \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \cong \frac{t_s - t_0}{t_0}$
Viscozitate redusă	Număr de viscozitate	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$
Viscozitate inerentă	Număr logaritmic de viscozitate	$\eta_{inh} = \frac{1}{c} \ln \eta_r$
Viscozitate intrinsecă	Număr limită de viscozitate	$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c \to 0} = [(\ln \eta_r)/c]_{c \to 0}$

8.2.2. Tehnici experimentale. Viscozimetre

În viscozimetria soluțiilor polimere sînt folosite aparate care reprezintă variantele standardizate a două tipuri principale: viscozimetrul cu capilar și viscozimetrul Couette.

8.2.2.1. *Viscozimetrul cu capilar*

Viscozimetrele de acest tip sînt de construcție simplă, de gabarit redus și ușor de manipulat. Măsurarea viscozității unei soluții diluate cu ajutorul unui viscozimetru cu capilar constituie adesea un procedeu de rutină, care permite obținerea unor date experimentale interesante într-un timp relativ scurt.

Procedeul privește în esență curgerea unui lichid printr-un capilar, care este descrisă de ecuația lui Poiseuille și al cărei enunț și aplicare implică următoarele condiții:

a) capilarul trebuie să fie suficient de lung, astfel încît efectele terminale să poată fi neglijate;

b) viteza de curgere să nu fie afectată de componentele tangențiale sau radiale;

c) curgerea trebuie să fie staționară;

d) condițiile izoterme să predomine;

e) viteza lîngă peretele capilarului să poată fi considerată nulă;

f) să nu se exercite influențe externe;

g) fluidul să fie incompresibil;

h) curgerea să aibă caracter newtonian.

Forța pe unitatea de suprafață, care acționează asupra unui fluid aflat într-un capilar cilindric, este egală cu produsul dintre diferența de presiune de la capetele capilarului (ΔP) și aria secțiunii transversale a capilarului de

rază R, împărţit la suprafaţa asupra căreia se exercită forţa (în cazul de faţă, aria pereţilor tubului de lungime L) (fig. 84). Astfel, dacă dv/dr este gradientul vitezei într-un punct aflat la distanţa r:

$$-\eta \cdot (dv/dr) = \pi r^2 \cdot \Delta P / 2\pi r L = \Delta P \cdot r/2L = f/A. \quad (357)$$

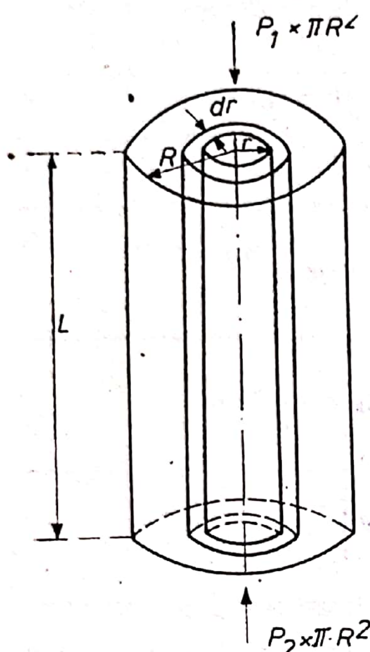


Fig. 84. Elemente definitorii ale curgerii printr-un tub capilar.

Această relaţie, stabilită de Poiseuille pentru curgerea capilară, arată că viteza de alunecare depinde direct proporţional de r şi de ΔP, fiind invers proporţională cu L şi cu η. Semnul minus indică o tensiune de forfecare opusă curgerii. Integrarea ecuaţiei (357), cu condiţiile la limită care impun ca viteza să fie zero la perete ($r = R$), conduce la următoarea expresie pentru viteza în centru:

$$v(\max) = \Delta P \cdot R^2/4 \eta L. \quad (358)$$

Volumul total V al lichidului, trecut într-un timp t prin capilar, este dat de relaţia:

$$V = \int_{r=0}^{r=R} v \cdot t \cdot 2\pi r \cdot dr = \pi \cdot \Delta P \cdot R^4 \cdot t/8 \eta L. \quad (359)$$

În aceste condiţii, η poate fi scrisă şi sub forma:

$$\eta = \pi \cdot \Delta P \cdot R^4 \cdot t/8 V \cdot L = K \cdot t. \quad (360)$$

Constanta K depinde de geometria capilarului şi de diferenţa de presiune, ΔP. Dacă se prevede capilarul cu un rezervor care conţine un lichid de densitate ρ, lăsat să curgă sub acţiunea propriei sale greutăţi (fig. 85), diferenţa de presiune este:

$$\Delta P = \langle H \rangle \cdot \rho \cdot g \quad (361)$$

unde $\langle H \rangle$ este denivelarea hidrostatică medie, iar g acceleraţia gravitaţiei. Astfel, ecuaţia (360) capătă forma simplă:

$$\eta = K' \cdot \rho \cdot t \quad (362)$$

unde constanta K' depinde exclusiv de geometria viscozimetrului cu capilar.

Ţinînd seama de ecuaţia (362), viscozitatea relativă, definită în paragraful 8.2.1, se dă după cum urmează:

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_0} = \frac{\rho_s}{\rho_0} \cdot \frac{t_s}{t_0}. \quad (363)$$

Deoarece densitatea soluţiei diluate de polimer nu diferă prea mult de aceea a solventului utilizat, în general, nu este necesar să se determine densitatea ei; cele două densităţi pot fi considerate practic egale. Ca urmare, relaţia (363) se reduce la:

$$\eta_r \cong \frac{t_s}{t_0}. \quad (364)$$

Cu această aproximaţie, viscozitatea relativă poate fi obţinută măsurîndu-se timpul de curgere al soluţiei (t_s) şi al solventului (t_0).

Viscozimetrul cel mai frecvent utilizat în fizico-chimia soluţiilor macromoleculare este cel de tip *Ubbelohde*, redat în figura 86. Acest tip constituie aşa-numitul *viscozimetru cu nivel suspendat*. Cu ajutorul unui asemenea dispozitiv se determină viscozitatea cinematică * a lichidelor, măsurîndu-se timpul de

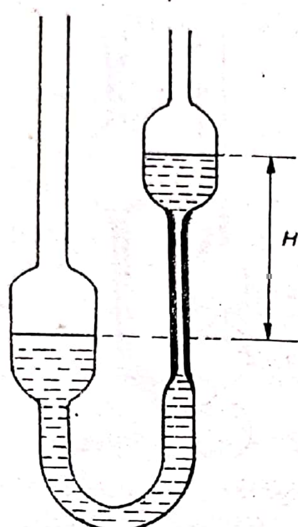


Fig. 85. Curgerea unui lichid printr-un capilar, sub acţiunea propriei greutăţi.

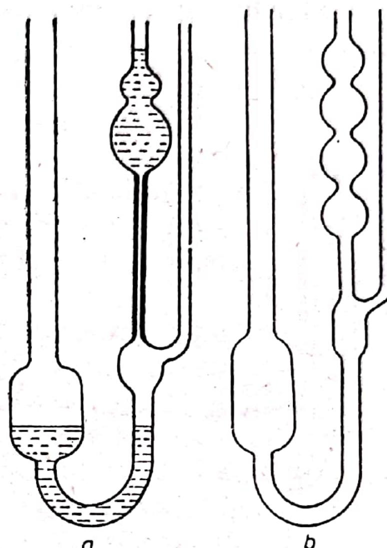


Fig. 86. Viscozimetre Ubbelohde cu nivel suspendat: a — *cu diluţie în vas*; b — *cu viteză de curgere variabilă*.

curgere. Prin construcţia sa, acest viscozimetru permite formarea unei coloane de lichid asupra căreia se exercită presiuni egale, dar în sensuri opuse, corespunzătoare celor două extremităţi ale coloanei respective. Se numeşte *nivel suspendat* — nivelul inferior al lichidului, format prin ruperea coloanei datorită presiunii atmosferice transmise prin tubul de legătură cu atmosfera al ramurii cu capilar. Rezervorul de soluţie inclus în prima ramură serveşte la efectuarea diluţiilor direct în viscozimetru.

Viscozimetrul Ubbelohde cu mai multe bule (fig. 86 *b*) constituie un dispozitiv în care denivelările hidrostatice diferite fac ca viteza de curgere să fie variabilă.

De regulă, construcţia viscozimetrelor se subordonează unor considerente practice care implică primordial domeniul gradienţilor de viteză al lichidelor studiate. În cazul gradienţilor mici de viteză, se recomandă ca lungimea capilarului să fie cît mai mare, pentru a se evita erorile legate de efectele variaţiei presiunii. Un astfel de viscozimetru, folosit, de exemplu, în cazul soluţiilor apoase de polielectroliţi, este cel realizat de E i g n e r [34]. Schema de principiu a acestui viscozimetru este prezentată în figura 87. Acest viscozimetru se foloseşte pentru gradienţi de viteză mai mici de 10 s^{-1}.

---

* Se numeşte *viscozitate cinematică* raportul dintre viscozitatea dinamică (η) şi densitatea lichidului (ρ): $\nu = \eta/\rho$. Unitatea de măsură pentru viscozitatea cinematică este s t o k e s (St): ea este egală cu viscozitatea cinematică a unui lichid cu densitatea 1 g/cm^3 şi cu viscozitatea absolută 1P.

Principiul de funcţionare al *viscozimetrului Eigner* este asemănător tipurilor obişnuite cu patru bule, cu nivel suspendat. Lungimea considerabilă a capilarului spiral (200 cm; Ø = 1 mm) asigură efectuarea unor măsurători fără dificultate, la valori ale gradientului de viteză de ordinul 5—8 s^{-1}.

Pentru lichidele vîscoase se foloseşte *viscozimetrul Kannon-Fenske*, reprezentat schematic în figura 88. El se deosebeşte de celelalte viscozimetre prin aceea că volumul de lichid scurs din rezervorul *1* prin capilar se măsoară, după străbaterea capilarului, în bulele *2*, *3* şi *4* (fig. 88).

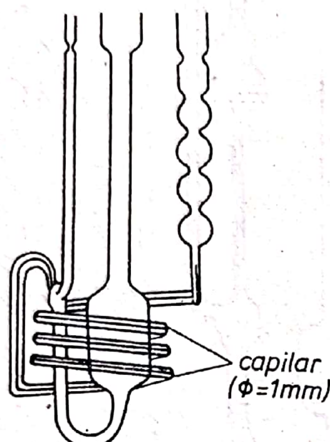


Fig. 87. Viscozimetrul de tip Eigner [34].

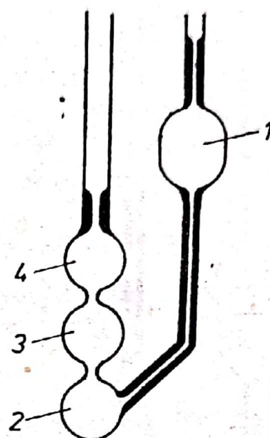


Fig. 88. Viscozimetrul Kannon-Fenske.

Viscozimetrele cu capilar se obturează uşor cu particule mici şi de aceea, pentru a se mări totodată şi acurateţea determinărilor, este necesar *să se filtreze soluţiile* cu deosebită atenţie înainte de a fi introduse în viscozimetru, respectîndu-se de asemenea curăţirea prin spălare şi clătirea adecvată a acestuia.

Pentru precizia măsurătorilor, este necesar ca viscozimetrul să fie plasat rigid, în poziţie verticală, într-o baie termostat cu temperatură reglabilă cu precizie de ± 0,01°C.

În ceea ce priveşte cronometrarea şi înregistrarea timpului, este necesară o precizie de cel puţin ± 0,1 s. Reproductibilitatea valorilor timpului de curgere cu erori de ± 0,1 s poate fi asigurată simplu de un observator versat, cu condiţia ca temperatura să fie menţinută constantă în limitele indicate mai sus. În ultimii ani, au fost realizate *viscozimetre automate*, capabile să înregistreze timpul cu precizie de ± 0,01 s, sau chiar mai mare. Dispozitivele, avînd la bază circuite electronice pentru înregistrarea timpului, sînt prevăzute, de obicei, cu o pereche de celule fotoelectrice, ataşate convenabil înregistrării momentelor de trecere a meniscului [35]. Acest avantaj prezentat de aparatele automate reduce considerabil erorile experimentului în ansamblul determinărilor efectuate.

Tabelul 9

Diametrul interior al capilarului (mm)	0,61—0,65	1,08—1,14	1,94—2,02	3,50—3,60
Domeniul de valori ale viscozităţii (c St)	1—12	4—120	40—1 200	peste 400

Diametrele capilarelor utilizate în viscozimetre depind de domeniul de re a viscozităţii, aşa cum se indică în tabelul 9 [36].

8.2.2.2. *Viscozimetrul Couette*

Viscozimetrul Couette constă din doi cilindri concentrici, între care se introduce soluția de cercetat. Unul dintre cilindri se rotește coaxial cu al doilea, care este imobil. Aparatul poate fi adaptat astfel încît să acopere un larg domeniu de viteze de forfecare, fiind folosit mai ales pentru măsurarea viscozității la viteze de deformare foarte mici. Alegerea domeniului de lucru al instrumentului depinde atît de precizia presupusă de determinări, cît și de viteza necesară la înregistrarea datelor; natura polimerilor din sistemele examinate devine astfel prioritară.

Considerînd sistemul din doi cilindri coaxiali, dintre care unul interior fix, de rază R_1 și altul exterior mobil, de rază R_2, se admite că în spațiul dintre cei doi cilindri se află un lichid de viscozitate η, ce poate fi antrenat de mișcarea cilindrului exterior căruia i se aplică un moment de rotație $\mathscr{M}$ (fig. 89).

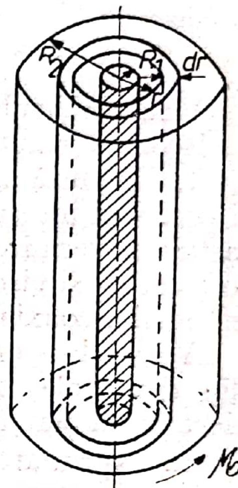


Fig. 89. Curgerea în viscozimetrul Couette.

Dacă se urmărește evoluția unui strat cilindric situat la distanța r de axul sistemului și dacă grosimea acestui strat este dr, iar lungimea lui egală cu unitatea, în cazul curgerii staționare, apare un moment $\mathscr{M}$ ca urmare a acțiunii forței tangente la strat și perpendiculară pe axa cilindrului. Forța de antrenare care acționează tangent la suprafața cilindrică de parametri r și L este $\mathscr{M}/L \cdot r$; forța pe unitatea de arie devine $\mathscr{M}/L \cdot 2\pi r^2$ și în cazul acesta, la distanța r față de centru, lichidul este supus unei tensiuni de forfecare dată de relația:

$$\tau = \frac{\mathscr{M}}{L \cdot 2\pi r^2}.$$

O asemenea forță tinde să rotească fiecare strat cilindric în raport cu similarul în contact. În condițiile arătate, gradientul vitezei unghiulare se exprimă prin ecuația:

$$\frac{d\omega}{dr} = \frac{1}{r \cdot \eta} \cdot \tau = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\mathscr{M}}{L \cdot 2\pi r^2}. \qquad (365)$$

Viteza unghiulară a unui strat r se calculează știind că:

$$\omega(r) = \int_{R_1}^{r} \frac{d\omega}{dr} \cdot dr = \int_{R_1}^{r} \frac{\mathscr{M}}{\eta \cdot L \cdot 2\pi} \frac{dr}{r^2} = \frac{\mathscr{M}}{2\pi \eta L}\left(\frac{1}{2R_1^2} - \frac{1}{2r^2}\right). \qquad (366)$$

În cazul limită al stratului exterior se scrie:

$$\omega(R_2) = \frac{\mathscr{M}}{4\pi \eta L} \cdot \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2}\right). \qquad (367)$$

Se constată că există o relație liniară între momentul de rotație $\mathcal{M}$ și viteza unghiulară ω a cilindrului exterior:

$$\omega = \frac{1}{\eta} \cdot K \cdot \mathcal{M}, \tag{368}$$

unde K este o constantă de calibrare a instrumentului, care depinde de geometria acestuia, potrivit formulei:

$$K = \frac{1}{4\pi L}\left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2}\right).$$

Viscozimetrul de tip *Rheotest-2* constituie o variantă deosebit de practică a viscozimetrului cu cilindri coaxiali; el este destinat determinărilor de viscozitate dinamică a lichidelor newtoniene și nenewtoniene, dovedindu-se operativ și precis în intervale relativ mari de temperatură [9]. Folosirea unei asemenea instalații permite să se determine tensiunea de forfecare $\tau = \alpha \cdot z$, viteza de forfecare $\dot{\gamma}$ și viscozitatea dinamică $\eta = \tau/\dot{\gamma}$. Constanta z depinde de geometria cilindrilor coaxiali de raze R_1 și R_2, între care se află sistemul supus examinării.

Variabila α este indicată în concordanță cu valoarea intensității curentului din diagonala punții unui potențiometru, integrat traductorului mecano-electric, cuplat cu dispozitivul de măsură al instalației.

În exprimarea vitezei de deformare, ca și a tensiunii de forfecare, se ține seama de parametrii funcționali ai instalației, definitorii pentru momentul $\mathcal{M}$ aferent rotirii cilindrului interior de lungime L, cu viteza unghiulară ω:

$$\tau = \frac{\mathcal{M}}{2\pi L R_1^2} \tag{369}$$

și

$$\dot{\gamma} = \omega \cdot \frac{R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}. \tag{370}$$

Funcționarea normală a instalației trebuie să asigure proporționalitatea mărimilor $\mathcal{M}$ și α.

Tensiunile mecanice în probele investigate variază corespunzător vitezelor de antrenare a cilindrului interior, eșalonate în 24 de trepte de valori convenabile.

Termostatarea se realizează cu ajutorul unui ultratermostat și a unui acumulator Höppler.

8.3. Particularități fizico-structurale relevate în viscozimetria soluțiilor diluate de polimeri

Studiul viscozimetric al sistemelor macromoleculare, de genul soluțiilor de polimeri diluate, furnizează numeroase date și informații utile corelării particularităților structurale, morfologice sau conformaționale. Lucrările lui W. Ostwald, E. Hatscheck, W. Kuhn și îndeosebi, cele ale lui

H. Staudinger au făcut ca fenomenele legate de viscozitatea soluţiilor să capete un rol foarte important în studiul coloizilor, al polimerilor naturali şi sintetici.

În soluţiile de polimeri îşi găsesc concludente reflectări particularităţile fizico-structurale ale macromoleculelor, relevate prin mijloace viscozimetrice. Astfel, în cazul polimerilor cu macromolecule filiforme, viscozitatea soluţiilor este relativ ridicată, depinzînd liniar de masa moleculară a polimerului din soluţie. În cazul polimerilor slab ramificaţi, macromoleculele au conformaţii de ghem şi viscozitatea soluţiilor respective este mult mai mică, fără a se înregistra totuşi o variaţie liniară cu masa moleculară. În general, metoda viscozimetrică se dovedeşte eficientă şi relativ riguroasă pentru soluţiile de polimeri cu macromolecule prezentînd o pronunţată asimetrie dimensională.

Concentraţia, natura solventului, temperatura, viteza de curgere sînt factori care se manifestă pregnant în studiul viscozimetric al soluţiilor polimere. În metoda viscozimetrică intervine cu o pondere însemnată concentraţia soluţiei de polimer, datorită interacţiunii manifestate la nivelul macromoleculelor. Se lucrează, de obicei, cu soluţii foarte diluate, extrapolîndu-se rezultatele pentru concentraţia nulă. În soluţie, molecula polimeră cu catenă lungă ia o formă contorsionată, intermediară conformaţiei de ghem statistic şi celei de lanţ semirigid.

Mişcarea microbrowniană resimţită la nivelul verigilor elementare devine determinantă pentru o conformaţie macromoleculară sau alta din numeroasele pe care le poate avea un lanţ de molecule afectat şi de coexistenţa cu micromoleculele solventului.

8.3.1. Corelaţia masei moleculare a polimerului cu viscozitatea soluţiei

În domeniul newtonian al soluţiilor macromoleculare se dovedeşte experimental valabilitatea următoarei relaţii propusă de către H. Staudinger pentru viscozitatea specifică:

$$\eta_{sp} = K_m \cdot c \cdot M \tag{371}$$

unde K_m este o constantă care depinde de natura solventului, c — concentraţia soluţiei, exprimată în g/l, iar M — masa moleculară a polimerului. Relaţia (371) este confirmată în cazul moleculelor lungi, filiforme, cînd proporţionalitatea dintre η_{sp} şi M este cu atît mai bună, cu cît gradul de asimetrie al macromoleculelor este mai pronunţat.

Pentru majoritatea polimerilor însă, într-un domeniu larg al maselor moleculare, dependenţa dintre viscozitatea soluţiilor şi masa moleculară nu este o funcţie liniară; de aceea, lor nu li se mai aplică relaţia lui H. Staudinger. Numeroase cercetări arată că această dependenţă poate fi exprimată prin *ecuaţia Marck-Kuhn-Houwink* [37], mai generală:

$$[\eta] = K \cdot M^a, \tag{372}$$

în care K este o constantă dependentă de structura moleculară a substanţei dizolvate şi a solventului, pe cînd valorile constantei a sînt determinate de conformaţia macromoleculelor din soluţie. În general, $0 \leqslant a \leqslant 2$, remarcîndu-se astfel cazurile limită, corespunzătoare conformaţiei rigide de baghetă, respectiv celei de ghem statistic relativ compact împachetat, practic impenetrabil pentru micromoleculele solventului. În cazul macrolanţurilor cu confor-

mație de ghem dezordonat, îmbibate cu solvent, $a=1$. Descreșterea masei moleculare a polimerului face ca $a \to 1$.

Verificarea experimentală directă a relației dintre viscozitatea intrinsecă și masa moleculară este posibilă numai pentru polimeri relativ omogeni în privința structurii chimice a moleculelor și îndeosebi, a masei moleculare. Cu alte cuvinte, studiul viscozimetric în acești termeni devine eficient cînd are ca obiect o fracție relativ îngustă de polimer. Practic, este însă imposibil să se obțină o fracție omogenă sau un homopolimer ; se știe că sistemele macromoleculare obținute prin polimerizare sînt, de regulă, serii polimer-omoloage. Aceasta este, de obicei, cauza care face să se impună distincția uzuală, la nivelul masei moleculare, a uneia sau alteia dintre moleculele polimere constituente și masa moleculară adecvată sistemului polimer macroscopic, prin mediere. Valoarea medie a masei moleculare afectate unui polimer, ca sistem din mai multe fracții aparținînd aceleiași serii — omoloage, depinde atît de procedeul de calcul, cît și de metoda de laborator folosită în acest scop [38].

O modalitate de exprimare a masei moleculare medii este aceea propusă de către P. J. Flory [39]. Astfel, se consideră masa polimerului egală cu 1, m_i — fracția masică a moleculelor de masă moleculară M_i, iar n_i — numărul de molecule corespunzătoare acestor fracții masice; în acest caz, $\sum_i m_i n_i = 1$, iar *masa moleculară medie gravimetrică* poate fi exprimată sub forma:

$$\langle M_w \rangle = \sum_i M_i m_i.$$

Pornind de la formula lui Staudinger și considerînd astfel $[\eta]_i = K \cdot M_i$, se poate scrie:

$$[\eta] = K \sum_i M_i m_i = K \langle M_w \rangle.$$

Cum, de fapt, se impune formula semiempirică:

$$[\eta]_i = K \cdot M_i^a$$

se ajunge, de aici, la relația:

$$[\eta] = K \cdot \sum_i M_i^a \cdot m_i = K [\langle M_v \rangle]^a, \tag{373}$$

care favorizează formula de calcul:

$$\langle M_v \rangle = [\sum_i M_i^a \cdot m_i]^{1/a}. \tag{374}$$

Așa se ajunge la expresia mărimii $\langle M_v \rangle$ ca *masă moleculară medie viscozimetrică*. Această mărime se poate determina experimental, dacă se cunosc valorile corespunzătoare ale constantelor K și a, cu semnificațiile lor din ecuația Marck-Kuhn-Houwink (372).

Cu cît compusul macromolecular este mai eterogen, adică cu polimolecularitate mai mare, sau mai polidispers [40], cu atît devine mai mare diferența dintre masele moleculare medii, determinate prin diferite metode și exprimate în baza anumitor formule de calcul. Totuși, pentru o fracție suficient de omogenă, care deci nu conține macromolecule cu mase moleculare foarte mici, sau foarte mari, în raport cu masa moleculară medie care o caracterizează, diferi-

tele metode de investigare trebuie să conducă aproximativ la aceeaşi valoare pentru $\langle M \rangle$; mărimile K şi a din ecuaţia Marck-Kuhn-Houwink (372) rămîn constante pentru fracţiile din diferitele probe ale aceluiaşi polimer, care au o structură chimică absolut identică.

În tabelul 10 [8, 41, 42], sînt date valorile constantelor K şi a din ecuaţia Marck-Kuhn-Houwink, pentru diferite sisteme. Se poate observa, analizînd valorile respective, că în unele cazuri, rezultatele obţinute ilustrează concludent sensul celor arătate mai înainte.

J u k o v şi colaboratorii săi, studiind viscozitatea şi presiunea osmotică a soluţiilor unor fracţii de polibutadienă în benzen, au găsit valorile: $K = 2{,}7 \cdot 10^{-4}$, $a = 0{,}752$; aceleaşi valori au fost stabilite pentru trei probe ale fracţiilor polimerizate la 20°, 40° şi 60°C, avînd, respectiv, masele moleculare $729 \cdot 10^3 — 162 \cdot 10^3$, $525 \cdot 10^3 — 75 \cdot 10^3$ şi $299 \cdot 10^3 — 41 \cdot 10^4$.

Tabelul 10

Polimerul	Masa moleculară	Solventul	Temperatura (°C)	K (cm$^3 \cdot g^{-1}$) × ×10^3	a
Polistiren	$7{,}7 \times 10^5$	Decalină	30	61	0,53
Polistiren	$5{,}4 \times 10^5$	Cloroform	25	7,16	0,76
Polistiren	$6{,}06 \times 10^5$	Benzen	25	9,52	0,744
Polistiren	$5{,}4 \times 10^5$	Ciclohexan	35	70	0,50
Polistiren	$3{,}0 \times 10^5$	Toluen	20	4,16	0,788
Poliacetat de vinil	$5{,}0 \times 10^5$	Butanonă	25	13,4	0,71
Polimetil-metacrilat	$4 \times 10^4 — 8 \times 10^6$	Acetonă	20	5,5	0,73
	,,	Benzen	20	5,5	0,76
	,,	Cloroform	20	5,5	0,79
Polimetil-metacrilat	$4 \times 10^5 — 3{,}4 \times 10^6$	Acetonă	25	9,6	0,69
	,,	Metil-etil-cetonă	25	7,1	0,72
	,,	Toluen	25	7,1	0,73
	,,	Cloroform	25	3,4	0,83
	,,	Dicloretan	25	17	0,68
Poliizobutilenă	$5 \times 10^2 — 3{,}2 \times 10^6$	Ciclohexan	30	28,8	0,69
	$1{,}4 \times 10^5 — 3{,}4 \times 10^5$	,,	25	40	0,72
	$5 \times 10^2 — 3{,}2 \times 10^6$	Diizobutilenă	20	36,3	0,64
	$1{,}4 \times 10^5 — 3{,}4 \times 10^5$	Toluen	25	87	0,56
Polibutadienă	$2{,}3 \times 10^5 — 1{,}3 \times 10^6$	Ciclohexan	20	3 600	0,70
Cauciuc natural (poliizopren)	$4 \times 10^4 — 1{,}5 \times 10^6$	Ciclohexan	20	3 000	0,70
	,,	Toluen	25	5 000	0,67

Valorile cele mai constante pentru K şi a se obţin în cazul polimerilor carbocatenari, caracterizaţi de absenţa legăturilor duble din moleculă; valorile diferă între ele mai mult în cazul polimerilor înalţi, cu molecule de bază care conţin grupe atomice polare, de tipul grupelor carbonilice.

De regulă, valorile K şi a oscilează în intervale valorice relativ înguste ale masei moleculare. Pentru lanţurile încîlcite, care nu conţin grupe polare, constanta a are, în cele mai multe cazuri, valori cuprinse între 0,6 şi 0,8; pentru lanţurile mai puţin răsucite şi încolăcite, de exemplu, pentru eterii de celuloză, aceste valori sînt apropiate de 1.

8.3.2. Dependenţa viscozităţii de concentraţie. Caracterizarea interacţiunilor specifice soluţiilor macromoleculare

Pentru a reprezenta influenţa concentraţiei asupra viscozităţii unei soluţii polimere diluate, specialiştii recurg la diverse ecuaţii empirice. O relaţie întrebuinţată frecvent în exprimarea viscozităţii soluţiilor de polimeri cu structură de lanţuri flexibile, la concentraţii finite, este aceea propusă de către H u g g i n s [43]:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' \cdot [\eta]^2 \cdot c \qquad (375)$$

unde $[\eta]$ este viscozitatea intrinsecă, c — concentraţia soluţiei, iar k' — o constantă care poartă numele lui Huggins.

Constanta k', alături de viscozitatea intrinsecă $[\eta]$, caracterizează proprietăţile reologice ale sistemului. Huggins consideră că valoarea acestei constante este determinată, spre deosebire de $[\eta]$, numai de dimensiunile, forma şi interacţiunile de coeziune ale segmentelor de lanţ şi ale micromoleculelor solventului, nedepinzînd de numărul acestor segmente. Aceasta înseamnă că pentru diferite fracţii sau probe ale aceluiaşi polimer, într-un solvent dat, k' ar trebui să aibă o valoare nemodificată. De exemplu, în cazul soluţiilor în acetonă ale unei serii de fracţii de acetilceluloză, s-a obţinut pentru k' o valoare constantă, egală cu 0,7. În literatura de specialitate apar şi unele date sau rezultate care prezintă abateri de la valoarea indicată mai sus. Astfel, pentru soluţiile în toluen ale unor fracţii de polistiren, k' ia valori dispersate între 0,21 şi 0,41 [44].

Caracterul de constantă al mărimii k' este încă discutabil; cei mai mulţi dintre specialişti consideră insuficientă definiţia ei ca o „constantă de interacţiune". Pe baza datelor din literatură şi a cercetărilor proprii, E i r i c h şi R i s e m a n [45] au ajuns la concluzia că această constantă apare ca o măsură a deformabilităţii interne a elementelor structurale, precum şi a rezistenţei pe care acestea o opun micromoleculelor de solvent.

A. P e t e r l i n [46] arată, de exemplu, că valorile lui k' sînt cu atît mai ridicate, cu cît macromolecula este mai rigidă şi mai impenetrabilă în raport cu micromoleculele solventului, precum şi cu cît este mai apropiată ca formă de o globulă. Se constată, în acest sens, că pentru răşinile formaldehidice cu structură din elemente rigide, compact asociate, valoarea mărimii k' este 1,5, iar în cazul conformaţiilor sferice rigide, ea ajunge chiar pînă la 1,7—2,2.

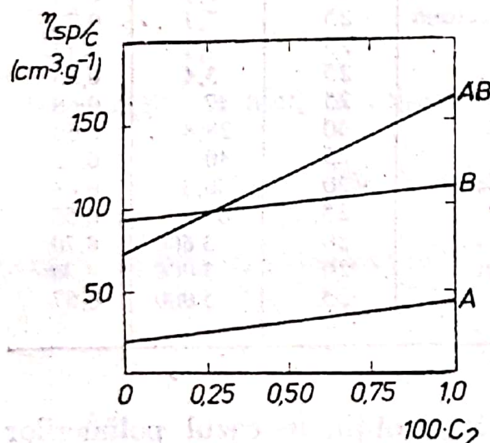


Fig. 90. Efectul interacţiunilor moleculare asupra viscozităţii soluţiilor polimere :

A — *soluţie în butanonă a copolimerului metacrilat de metil-acid metacrilic*; B — *soluţie în butanonă a copolimerului metacrilat de metil-dimetilaminometilmetacrilat*; AB — *soluţie în butanonă a unui amestec de mase egale din cei doi copolimeri.*

Valorile indicate pentru constanta lui Huggins k', precum şi constatările făcute cu privire la natura acestei constante corespund domeniului concentraţiilor mici ale polimerului în interiorul căruia dependenţa mărimii η_{sp}/c de concentraţie este liniară, aplicîndu-se formula lui Huggins (375). Întrucît în acest domeniu, k' rămîne relativ constant, rezultă că aici nu se produc schimbări calitative în structura solventului.

În cazul în care soluția conține doi polimeri distincți, susceptibili de atracții foarte puternice, constanta k' a unui asemenea amestec poate lua valori mult mai ridicate decît pentru fiecare din componentele acestuia [47]. Un exemplu tipic pentru o astfel de comportare este ilustrat în figura 90, unde sînt prezentate curbele variației cantității η_{sp}/c în funcție de concentrația, atît în cazul a doi copolimeri de metilmetacrilat cu un homopolimer acid și respectiv, unul bazic, luați separat, cît și datele pentru un amestec al celor doi copolimeri [48].

8.3.3. Evaluarea dimensiunilor neperturbate ale macromoleculelor în soluție

Viscozitatea intrinsecă — parametrul cel mai frecvent folosit în caracterizarea masei moleculare a polimerilor cu lanțuri flexibile — intervine cu o pondere însemnată și în estimarea dimensiunilor lanțului macromolecular cu conformație de ghem statistic.

Utilizarea obișnuită a metodei viscozimetrice se explică prin aceea că ea furnizează comod și operativ rezultate experimentale caracterizate printr-o bună precizie. Prin aplicarea acestei metode sînt înlăturate, în parte, incertitudinile de natură teoretică, iar estimării distanței extremităților lanțului macromolecular i se conferă garanții suplimentare în raport cu alte procedee, relativ riguroase teoretic, dar dificile și costisitoare, ca realizare experimentală.

Un parametru caracteristic pentru conformația macromoleculei și anume, *raza de girație*, sau *de inerție*, s poate fi determinat prin măsurători de acest gen. Se știe că *raza pătratică medie* $\langle s^2 \rangle$ se definește prin [21]:

$$\langle s^2 \rangle = \frac{1}{x} \sum_{i=1}^{x} \langle s_i^2 \rangle \qquad (376)$$

unde x este numărul verigilor elementare dintr-un lanț, iar s_i reprezintă distanța verigii i din lanț față de centrul masic al macromoleculei (s-a presupus că $m_1 = m_2 = \ldots = m_n$).

Dimensiunile lanțurilor macromoleculare, exprimate prin parametrul $\langle s^2 \rangle$, se pot determina prin metode clasice de măsură, cum sînt difuzia luminii [49, 50, 51], sau viscozimetria soluțiilor foarte diluate; în ultimii ani au început să fie exploatate tot mai avantajos, în acest sens, efectele difuziei coerente de neutroni sub unghiuri mici [52], eficiente sub raportul rigurozității științifice, atît în soluții, cît și în stare solidă [53—56].

Lanțul macromolecular, identificat prin similitudine cu un sistem statistic cooperativ unidimensional [21], reprezintă un caz idealizat în care verigile sînt „articulate liber", astfel încît să se poată considera echiprobabile unghiurile dintre verigile succesive, așa cum preconiza W. Kuhn în anul 1934. Se acceptă astfel că modificările de formă ale lanțului nu comportă variații de energie.

P. J. Flory teoretizează corelarea acestor ipoteze de lucru, stabilind că într-un interval adecvat de mase moleculare, în cazul unui polimer din lanțuri flexibile și al unui solvent Θ, viscozitatea intrinsecă depinde de raza pătratică medie după relația [20, 57, 58]:

$$[\eta] = \frac{\Phi \cdot \langle s^2 \rangle^{3/2}}{M} \cdot \qquad (377)$$

După Flory, constituie *solvent*-Θ, orice solvent în care distribuția entităților structurale este gaussiană; ținînd seamă de acest criteriu, este totodată necesar să se includă în definiție și condițiile formulării relației (377). Ultima relație se aplică, cu o anumită aproximație, majorității lanțurilor macromoleculare flexibile care au caracteristică conformația de ghem statistic.

Viscozitatea intrinsecă a soluției unui polimer, realizată cu un solvent Θ, este așadar proporțională cu volumul hidrodinamic efectiv $\langle s^2 \rangle^{3/2}$ al macromoleculelor respective și invers proporțional cu masa moleculară a polimerului; Φ este o constantă.

În cazul unui lanț macromolecular cu conformație de ghem, caracterizat de raza pătratică medie $\langle s^2 \rangle$ și de distanța pătratică medie dintre capetele lanțului $\langle h^2 \rangle$, se stabilește în condiții bine precizate [58] relația:

$$\langle s^2 \rangle = \frac{\langle h^2 \rangle}{6}. \tag{378}$$

Reliefarea unei asemenea dependențe (378) a parametrilor remarcabili h și s permite ca viscozitatea intrinsecă $[\eta]$ să se exprime în funcție de întinderea pătratică medie $\langle h^2 \rangle$ a lanțului macromolecular, sub forma:

$$[\eta] = \frac{\Phi' \cdot \langle h^2 \rangle^{3/2}}{M}. \tag{379}$$

Se constată, în consecință, că:

$$\Phi' = 6^{3/2} \cdot \Phi \tag{380}$$

În baza datelor referitoare la mărimile $[\eta]$ și $\langle s^2 \rangle$, obținute pe cale experimentală [59, 60], s-a stabilit pentru constanta Φ următoarea valoare, corespunzătoare punctului Θ:

$$\Phi = (2{,}5 \pm 0{,}1) \cdot 10^{21};$$

aici s se exprimă în cm, iar $[\eta]$ în dl/g. Valoarea teoretică a constantei Φ este [61]:

$$\Phi = 2{,}66 \cdot 10^{21}.$$

În practică, se adoptă valoarea intermediară $2{,}6 \cdot 10^{21}$, care corespunde datelor experimentale; în limitele erorilor de măsură; aceasta diferă de valoarea teoretică cu o cantitate care nu defavorizează aproximația făcută.

În concordanță cu ipotezele de lucru ale lui Flory, coeficientul Φ joacă rolul unei constante, aplicabilă tuturor sistemelor polimere, fiind independentă atît de structura lanțului macromolecular, cît și de natura solventului.

8.3.4. Influența temperaturii și a calității solventului asupra viscozității

Viscozitatea intrinsecă a soluțiilor macromoleculare depinde de calitatea solventului, atît în cazul polimerilor cu lanțuri flexibile, cît și în al celor cu lanțuri rigide [62]. Macrolanțul cu conformație de ghem statistic și distribuție

gaussiană se îmbibă specific în diferiți solvenți, căpătînd forma unei sfere (sferă de coordinație) ale cărei dimensiuni variază de la un solvent la altul. Volumul ghemului statistic, îmbibat cu solvent, este cu mult mai mare decît volumul propriu-zis al macromoleculei, acesta fiind rezultat din aditivitatea simplă a volumelor tuturor segmentelor sale. De aceea, prin *dimensiunea unei macromolecule în soluție* se înțelege dimensiunea proprie sferei de coordinație care, la rîndul ei, depinde de afinitatea termodinamică a solventului, sau de calitatea acestuia.

Analiza calitativă a procesului de îmbibare, sau de gonflare, a fost făcută de către Alfrey și Marck, care au pus la baza raționamentelor lor următoarele observații esențiale:

— dacă solventul interacționează slab cu polimerul, fiind așadar un solvent rău, este mai mare probabilitatea contactelor de tip polimer-polimer și astfel este favorizată conformația contorsionată sau de ghem a lanțului;

— dacă solventul interacționează bine cu polimerul, fiind solvent bun, contactele polimer-solvent sînt preponderente și lanțul tinde spre o conformație relativ întinsă;

— un macrolanț încolăcit și răsucit opune o rezistență hidrodinamică mai mică decît unul rigid întins, astfel încît *viscozitatea intrinsecă a unei soluții polimere cu un solvent rău este mai mică decît cu unul bun.*

Au fost efectuate numeroase cercetări experimentale, destinate verificării acestui raționament. Așa, de exemplu, s-au comparat valorile viscozității intrinseci $[\eta]$ cu cele ale coeficientului de virial A_2, ca parametru de interacțiune termodinamică, pentru același polimer, dar cu solvenți diferiți. S-a constatat astfel că în cazul lanțurilor polimere flexibile, cu cît afinitatea termodinamică dintre polimer și solvent este mai mare, deci cu cît solventul este mai bun, cu atît viscozitatea intrinsecă $[\eta]$ este mai mare.

Krigbaum [63] a propus următoarea relație semiempirică între A_2 și $[\eta]$:

$$[\eta] = [\eta]_\Theta + 0{,}5 \cdot A_2 \cdot M \qquad (381)$$

unde $[\eta]_\Theta$ este viscozitatea intrinsecă măsurată într-un solvent Θ, M — masa moleculară a polimerului.

Din relația precedentă reiese că viscozitatea $[\eta]$ este cu atît mai mare, cu cît valorile celui de-al doilea coeficient de virial A_2 sînt mai mari.

Comportarea solventului Θ, în acest context, este asociată cu acțiunea unui solvent rău, în care polimerul tinde să reducă numărul său de contacte cu solventul, adoptîndu-se astfel o conformație strîns încolăcită și lipsită de efecte de volum exclus.

Calitatea solventului și prin urmare, interacțiunea polimerului cu solventul influențează nu numai viscozitatea intrinsecă, ci și dependența viscozității reduse de concentrație, așa cum este exprimată aceasta în ecuația (375); se remarcă totodată că valoarea constantei lui Huggins k' nu rămîne neafectată.

Dependența constantei lui Huggins k' de natura solventului a fost pusă în evidență, printre alții, de către Alfrey [64], care a arătat că pentru solvenți foarte buni, k' poate lua valoarea 0,35, în timp ce pentru soluțiile cu solvenți foarte slabi, valoarea sa este mai ridicată — aproximativ 1,4.

Dacă solventului existent i se accentuează caracterul de solvent rău, de exemplu, prin adăugarea unui nesolvent, ghemul macromolecular se restrînge, devenind mai puțin permeabil, iar valorile constantei k' cresc. Astfel, Eirich și Riseman, lucrînd cu soluții de polistiren și de poliacetat de vinil în solvenți răi, au obținut pentru k' valori care ajung pînă la 0,8—1,3.

În cazul lanţurilor polimere flexibile, s-a constatat că există următoarea corelaţie între valorile constantei k' şi ale celui de-al doilea coeficient de virial A_2: cu cît valoarea parametrului A_2 este mai ridicată, deci cu cît solventul este mai bun, în sens termodinamic, cu atît valoarea constantei k' [determinată din panta dreptei $\eta_{sp}/c = f(c)$] este mai mică.

În rezultatele menţionate mai înainte, a fost subliniată necesitatea determinării dimensiunilor ghemului macromolecular statistic într-un solvent Θ, deci într-un solvent pentru care $A_2 = 0$. Adesea, se folosesc însă ca solvenţi Θ amestecuri de lichide, în loc de un singur lichid. Este interesant, prin urmare, să se stabilească modul în care depinde de compoziţie viscozitatea intrinsecă a unui astfel de amestec binar. În figura 91 este ilustrată o dependenţă de acest tip pentru o soluţie de polistiren într-un amestec de acetonă şi metilciclohexan [65]: se observă că $[\eta]$ variază cu compoziţia amestecului după o curbă care prezintă un maxim, iar constanta k' după o curbă caracterizată de o valoare minimă.

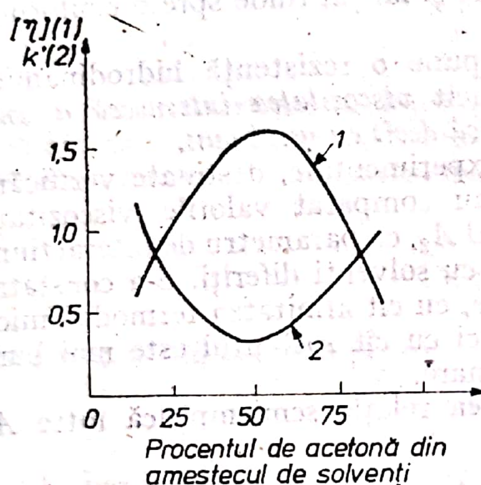


Fig. 91. Viscozitatea intrinsecă $[\eta]$ (curba 1) şi constanta lui Huggins k' (curba 2) pentru o fracţie de polistiren, în funcţie de compoziţia amestecului de solvenţi (acetonă-metilciclohexan). Polimerul este complet insolubil în fiecare din cele două componente ale amestecului.

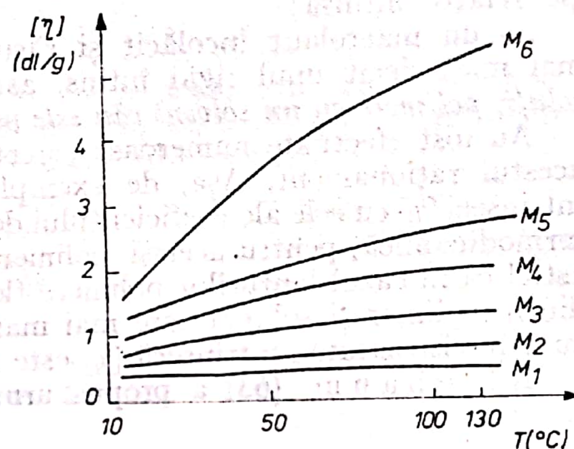


Fig. 92. Viscozitatea intrinsecă $[\eta]$ în funcţie de temperatură pentru diferite fracţii monodisperse de polistiren de diferite mase moleculare, în soluţie de decalină [66] ($M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5 < M_6$).

În concluzie, solubilitatea optimă a unui polimer într-un sistem binar corespunde valorii maxime a viscozităţii $[\eta]$; se constată, şi de această dată, că viscozitatea este cu atît mai mare, cu cît solventul este mai bun.

Soluţiile macromoleculare manifestă, de asemenea, o pronunţată dependenţă a viscozităţii de temperatură. Pentru a ilustra această dependenţă, se dau ca exemplu, în figura 92, rezultatele obţinute în cazul unor fracţii înguste de polistiren [66]. Se observă astfel modul în care această dependenţă este influenţată de masa moleculară; probele cu masa moleculară cea mai ridicată prezintă variaţia cea mai pronunţată a viscozităţii cu temperatura, ca dealtfel şi curbarea cea mai evidentă.

Decalina, folosită ca solvent în acest sistem, este un solvent rău din punct de vedere termodinamic, dată fiind căldura de amestec ΔQ_a mare. Pe măsură ce temperatura se ridică, are loc o creştere a viscozităţii $[\eta]$, ca urmare a dezrăsucirii şi a întinderii macrolanţurilor; acest proces este favorizat de preponderenţa contactelor polimer-solvent, cînd căldura de amestec ΔQ_a scade.

8.3.5. Conformaţii şi tranziţii de conformaţii ale copolimerilor în soluţie

Stabilirea conformaţiei copolimerilor-bloc, sau secvenţaţi în soluţii diluate, constituie o preocupare modernă a termodinamicii soluţiilor macromoleculare. În acest cadru, una din problemele primordiale este de a preciza dacă secvenţele acestor copolimeri adoptă o conformaţie statistică, comparabilă cu aceea a unui homopolimer avînd drept criteriu modelul „nesegregat", sau, dimpotrivă, acestea ocupă domenii distincte în spaţiu, inspirînd modelul „mai mult sau mai puţin segregat".

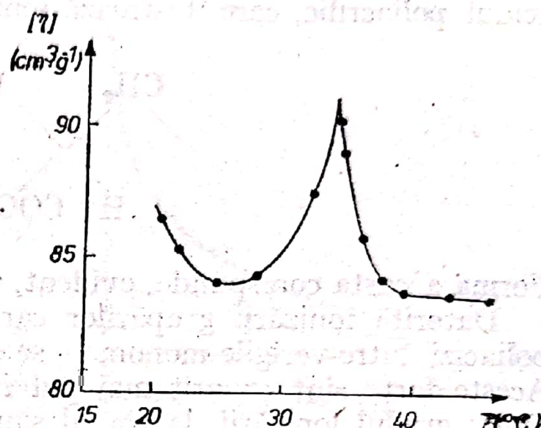


Fig. 93. Variaţia viscozităţii intrinseci în funcţie de temperatură pentru o soluţie a copolimerului polistiren-poliizopren în ciclohexan [56].

Această problemă era, pînă nu de mult, abordată în baza unor rezultate experimentale, obţinute prin metode şi procedee clasice, cum sînt viscozimetria sau difuzia luminii [67, 68], care conduc într-o manieră indirectă la informaţii privind conformaţia. Metodele mai recente însă, cum este metoda contrastului variabil în difuzia coerentă de neutroni, înlesnesc accesul direct atît la dimensiunile respective ale fiecăreia dintre secvenţe, cît şi la distanţa medie a centrelor de masă respective. Această metodă a fost folosită în ultimii ani pentru a îmbogăţi informaţia la nivel molecular asupra conformaţiei, mai ales în vecinătatea unei tranziţii de conformaţie [56], pusă în evidenţă de obicei prin metode indirecte clasice, de tipul celor menţionate înainte.

Pentru a ilustra eficienţa metodei, se poate considera un sistem în care tranziţia de conformaţie este pregnantă [67, 69]; un copolimer bisecvenţat polistiren-poliizopren în soluţie în ciclohexan, solvent-Θ pentru una din secvenţe (polistiren), poate fi ales ca model. Studiul viscozimetric al acestui sistem a permis să se pună în evidenţă o discontinuitate a viscozităţii intrinseci în funcţie de temperatură — interpretată ca un salt de la o conformaţie „segregată" la o formă statistică. Astfel, figura 93, reprezentînd variaţia lui [η] în funcţie de temperatură, pune în evidenţă o discontinuitate foarte ascuţită a viscozităţii intrinseci la 32°C [56].

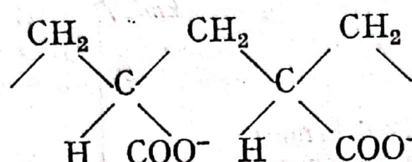
De această discontinuitate în variaţia viscozităţii intrinseci este responsabilă schimbarea volumului hidrodinamic al moleculelor de copolimer cu temperatura, concomitentă cu procese elementare de răsucire-dezrăsucire a macromoleculelor.

Atunci cînd un copolimer secvenţat este dizolvat într-un solvent bun din punct de vedere termodinamic, pentru ambele secvenţe, nu se mai observă nici o discontinuitate care ar semnala o tranziţie de conformaţie, comportarea respectivă fiind identică cu aceea a copolimerilor statistici în soluţie. De reţinut că pentru un copolimer statistic, este imposibil să se imagineze o

segregare intramoleculară [70], dat fiind că motivele A şi B constituente se succed la întîmplare în lanţ, fără posibilitate de grupare în blocuri.

8.3.6. Viscozitatea polielectroliţilor

Polielectroliţii, ca sisteme macromoleculare ale căror unităţi monomere conţin grupe ionice, prezintă, pe lîngă proprietăţile hidrodinamice şi de conformaţie, şi anumite însuşiri electrice. Dizolvarea polielectroliţilor în solvenţi polari adecvaţi este de fapt caracterizată de procesul elementar al disociaţiei electrolitice. Unul din cele mai simple exemple de polielectrolit îl constituie acidul poliacrilic, care ilustrează ionizarea proprie sub forma:



Forma aceasta corespunde, evident, unui *polielectrolit anionic.*

Datorită ionizării grupărilor carboxilice din soluţiile apoase ale acestor poliacizi, între verigile monomere se exercită forţe de respingere electrostatică. Aceste forţe sînt cu atît mai puternice, cu cît gradul de ionizare este mai înalt; gradul ionizării, la rîndul său, este dependent de *p*H-ul mediului. Se poate mări gradul ionizării prin transformarea poliacidului într-o sare, de exemplu, prin tratarea lui cu un hidroxid alcalin. Se ajunge, în acest mod, la un grad de ionizare în cazul sărurilor polimere, care depăşeşte mult gradul ionizării poliacizilor iniţiali.

În domeniul acid, carboxilii rămîn practic neionizaţi, iar comportarea macromoleculelor nu se deosebeşte esenţial de aceea a macromoleculelor cu configuraţie liniară obişnuită. Într-un mediu neutru sau alcalin, includerea unui număr relativ mare de unităţi monomere încărcate (ioni carboxilici COO^-) în moleculele polimere contribuie la creşterea repulsivităţii electrostatice, care devine astfel, determinantă pentru desfăşurarea şi creşterea dimensiunilor conformaţiei de lanţ. Concomitent, se impun efectele specifice de concentraţie, care pot fi puse în evidenţă, de exemplu, prin măsurători de viscozitate.

În timp ce repulsia electrostatică tinde să dezrăsucească lanţul polimer, mişcarea termică provoacă o contorsionare a sa. În cazul poliacizilor, prin adăugare de alcali, pentru fiecare valoare a *p*H-ului se stabileşte un echilibru între repulsia electrostatică şi mişcarea termică, avînd drept consecinţă anumite conformaţii ale macromoleculei.

Pe măsură ce gradul de disociere creşte, macrolanţurile trec prin toate conformaţiile intermediare, de la ghemul impermeabil pînă la bara rigidă; se observă totodată că viscozitatea soluţiilor de poliacizi creşte de sute şi mii de ori cu creşterea *p*H-ului. Această importantă creştere a viscozităţii soluţiei se datoreşte, pe de o parte, dezrăsucirii macrolanţurilor, iar, pe de altă parte, interacţiunii la nivelul lanţurilor relativ întinse.

Deci, cu cît creşte concentraţia soluţiei, cu atît devine mai mare viscozitatea redusă, determinată de creşterea *p*H-ului. Reprezentînd grafic dependenţa cantităţii η_{sp}/c de gradul de disociere (deci de *p*H-ul mediului), pentru o serie de soluţii diluate ale unui poliacid avînd concentraţiile eşalonate în ordinea $c_1 < c_2 < c_3 < c_4$ (fig. 94), se observă că viscozitatea creşte odată cu *p*H-ul mediului, pînă la un anumit punct; după aceasta, creşterea *p*H-ului determină o scădere a viscozităţii. Comportarea relatată se explică prin faptul că pentru

anumite valori ale *p*H-ului, concentrația ionilor din soluție crește foarte mult, ceea ce face ca ei să fie atrași de ionii macromoleculari. Se produce astfel o ecranare a ionilor din lanț și drept urmare, are loc o slăbire a repulsiei electrostatice; în aceste condiții, se produce contorsionarea treptată a macromoleculelor, încît viscozitatea soluției descrește.

Polielectroliții se deosebesc de polimerii neionici și prin aceea că viscozitatea soluțiilor diluate la care dau naștere prezintă o pronunțată dependență de concentrație. Dacă pentru polimerii neionici, viscozitatea redusă η_{sp}/c relevă

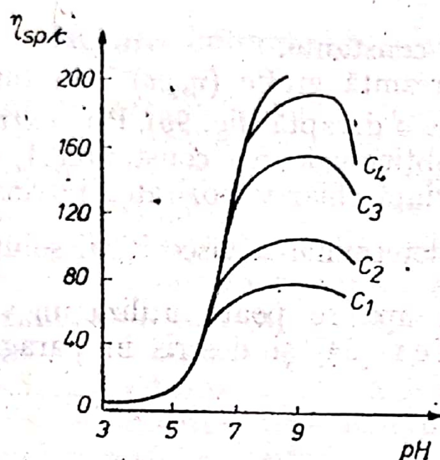


Fig. 94. Dependența viscozității reduse a unei soluții diluate de poliacid, de gradul de disociere ($c_1 < c_2 < c_3 < c_4$).

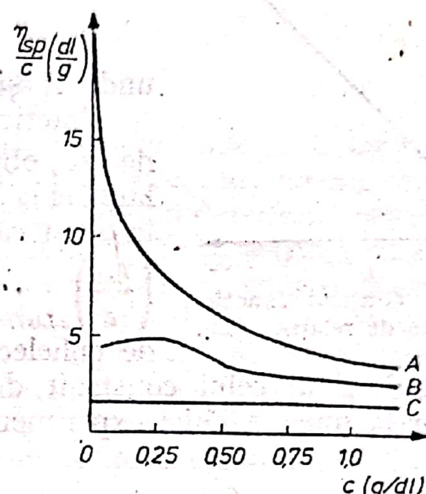


Fig. 95. Viscozitatea poli(bromurii de vinilbutilpiridină):
A — *dizolvată în apă*; B — *în 0,001* N *(KBr)*; C — *în 0,0335* N *(KBr)* [71,72].

doar o creștere treptată, pe măsură ce concentrația crește, conform ecuației lui Huggins (375), la polielectroliți, mărimea η_{sp}/c crește foarte rapid prin mărirea diluției; se ajunge ca la diluții foarte mari, aceasta să aibă valori care depășesc cu mult pe cele așteptate în cazul polimerului lipsit de sarcini electrice.

În figura 95 sînt redate unele rezultate obținute prin experiențele realizate cu soluții de poli(bromură de *N*-butil 4-vinilpiridină) în apă [71, 72]. Curba *A* se referă la soluțiile menționate, în apă pură. Se consideră că pentru concentrații de 1%, moleculele polimere se găsesc într-un contact relativ strîns. În acest caz, viscozitatea specifică are valori care pot fi considerate uzuale.

Pe măsură ce diluția crește, contactul moleculelor polimere devine slab; distanțele dintre ele se măresc, creîndu-se interacțiuni suplimentare pentru ionii atașați. Sarcinile atașate moleculei polimere determină extinderea sa. În felul acesta, extensia macromoleculelor crește odată cu diluția soluției respective, ajungîndu-se la conformații virtuale caracterizate prin întinderi maxime. Experimental, se constată o creștere sensibilă a mărimii η_{sp}/c cu diluția, ilustrîndu-se astfel concordanța cu unele considerații teoretice. Curba *A* are alura cvasiasimptotică la axa ordonatelor.

Curbele *B* și *C* din figura 95 s-au obținut pentru poli(bromură de vinilpiridină) în soluții de bromură de potasiu (KBr) astfel încît curba *B* corespunde unei soluții în apă care conține 0,001 *N* (KBr), iar *C*, uneia cu 0,0335 *N* (KBr). Adaosul de KBr atenuează procesul desprinderii ionilor mobili din moleculele

polimere; creşterea considerabilă a viscozităţii reduse η_{sp}/c la concentraţii mici poate fi, în acest mod, micşorată şi chiar oprită.

Fuoss a arătat că în locul dependenţei liniare dintre viscozitatea specifică şi concentraţia soluţiilor neelectrolitice, exprimată prin formula lui Huggins (118), se poate utiliza relaţia empirică, valabilă pentru electroliţi [73]:

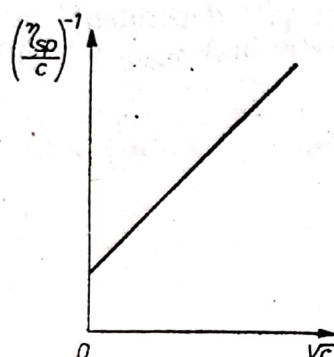


Fig. 96. Graficul funcţiei exprimate de relaţia (382).

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}} \qquad (382)$$

unde A şi B sînt constante.

Practic, se reprezintă grafic $(\eta_{sp}/c)^{-1}$ în funcţie de $\sqrt{c}$, obţinîndu-se o dreaptă (fig. 96). Prin extrapolarea ei la $c=0$, se obţine valoarea constantei A, care, în acest caz, reprezintă chiar viscozitatea intrinsecă: $\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c\to 0}$. Pentru determinarea viscozităţii soluţiilor de polielectroliţi în apă se poate utiliza un viscozimetru de tipul celui construit de Eigner [34] şi descris în paragraful referitor la unele tehnici experimentale.



Capitolul IX

COMPORTAREA VISCOELASTICĂ A COMPUŞILOR MACROMOLECULARI

9.1. Natura comportării viscoelastice

Comportarea unui sistem material reuneşte adesea atît caracteristici de lichid, cît şi de solid. De exemplu, în cazul unui aşa-numit mediu continuu deformabil, semirigid, o solicitare mecanică constantă nu determină neapărat o deformare constantă, ci poate conduce la o deformare lentă în timp, cunoscută sub numele de *fluaj*. Atunci cînd un asemenea corp este supus la o deformare constantă, tensionarea mecanică poate scădea treptat, în anumite condiţii producîndu-se relaxarea sa. Pe de altă parte, un mediu apt de curgere, sub acţiunea unei tensiuni constante, poate să păstreze o parte din energia înmagazinată, fără a o disipa sub formă de căldură; unui asemenea mediu i se atribuie însuşirea de a restitui parţial deformarea la îndepărtarea tensiunii, cînd are loc aşa-numita *repliere elastică*.

Cînd mediile de acest gen sînt supuse unor tensiuni oscilatorii (sinusoidale), deformaţia lor nu este nici exact în fază cu tensiunea (ca în cazul solidului perfect elastic), nici defazată cu $\pi/2$ în raport cu tensiunea (cazul lichidului perfect vîscos); ea se situează intermediar celor două stări limită.

Mediile care au comportări reliefate predominant de asemenea caracteristici sînt denumite generic *viscoelastice*.

Comportarea dependentă de timp şi ilustrată de deformaţii care rămîn atît de mici încît relaţiile dintre tensiuni şi deformaţii să poată fi considerate liniare constituie *comportarea viscoelastică liniară*.

Relaţiile dintre tensiuni şi deformaţii subordonate dependenţei acestora de timp sînt redate, de regulă, printr-o „ecuaţie constitutivă'', sau aşa-numita *ecuaţie reologică de stare*.

Majoritatea materialelor clasice, importante tehnologic şi practic, prezintă unele abateri de la comportarea viscoelastică, descrisă sub forma cea mai comună. Teoria fenomenologică a viscoelasticităţii liniare a fost adesea inspirată de experienţe de fluaj şi de relaxare efectuate pe fibre de metal şi de sticlă [74]; studiul disipării energiei în cazul experienţelor dinamice, avînd la bază solicitări periodice sinusoidale, a furnizat, pe de altă parte, preţioase informaţii cu privire la structura metalelor [75]. Abaterile particulare de la elasticitatea ideală sînt destul de mici în aceste cazuri.

Dimpotrivă, atunci cînd este vorba de comportarea mecanică a sistemelor polimere, predominată de procese viscoelastice, trebuie să se recunoască, imediat şi specific, caracterul primordial al acestor procese.

Predominanţa viscoelasticităţii în polimeri nu este deloc neaşteptată, dacă se ţine seama de diversitatea aranjărilor şi rearanjărilor moleculare care stau la baza unei deformări mecanice macroscopice. În cazul unui solid dur ca diamantul, clorura de sodiu sau zincul cristalin, deformarea este locală şi se caracterizează prin deplasarea atomilor sau ionilor din poziţiile lor de echilibru, sub acţiunea unui cîmp de forţe extern. Dacă se cunosc potenţialele inter-

atomice, pot fi calculate constantele elastice proprii acestor sisteme [1]. Într-un lichid obişnuit, curgerea vîscoasă reflectă variaţia în timp, sub acţiunea unei forţe, a distribuţiei moleculelor în raport cu o moleculă dată; în acest caz, atît tensiunile care apar, cît şi procesele de rearanjare a moleculelor au un caracter strict local şi pe baza acestor elemente, cînd sînt cunoscute, se poate calcula, în principiu, viscozitatea [76].

Într-un polimer însă, fiecare macromoleculă flexibilă ocupă un volum al cărui gabarit depăşeşte cu mult dimensiunile atomo-moleculare ordinare, iar conformaţia sa, adică forma conturului propriu, se schimbă continuu, după cum ea se întinde sau se răsuceşte, în funcţie de intensitatea mişcării termice Pentru a caracteriza diversele conformaţii ale unui lanţ macromolecula

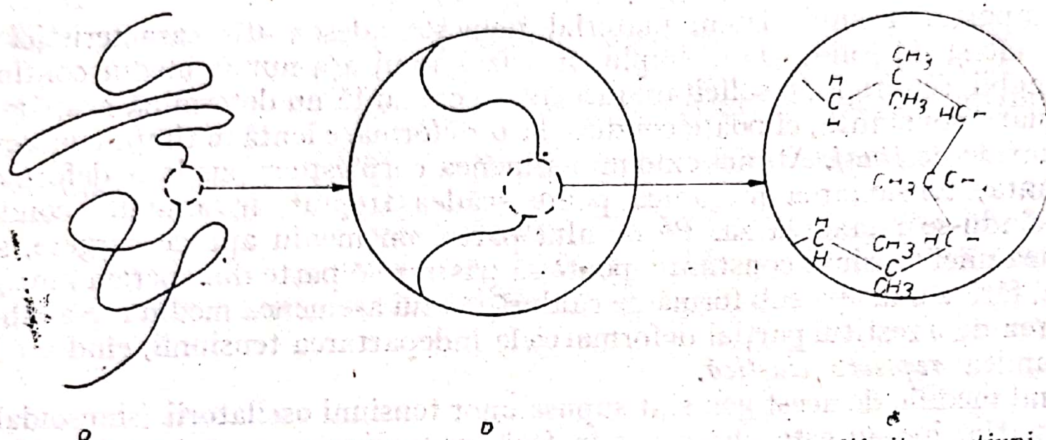


Fig. 97. Reprezentarea schematică a raporturilor sterice dintre diferite porţiuni de lanţ, în cazul unui polimer cu molecule flexibile (poliizobutilena).

flexibil, este necesar să se considere, cel puţin calitativ, raporturile sterice între diferitele porţiuni de lanţ (fig. 97) [77], atît la nivelul macromoleculei în ansamblu (fig. 97 *a*), cît şi la nivel local microscopic (fig. 97 *b*), incluzînd eventual şi orientarea reciprocă a verigilor de lanţ la o scară, de asemenea, convenabilă (fig. 97 *c*).

Acţiunea unei tensiuni are drept efect o redistribuire a conformaţiilor; rearanjările diferitelor porţiuni de lanţ, ca răspuns la noua situaţie conformaţională, sînt local relativ rapide, dar foarte lente în raport cu interacţiunile la distanţă mare, determinante dealtfel pentru conformaţiile întinse, încolăcite, răsucite etc. Răspunsul unui asemenea sistem la solicitări externe presupune un interval de timp relativ întins şi continuu.

Măsurarea proprietăţilor viscoelastice ale polimerilor duce la informaţii privind natura şi viteza modificărilor conformaţionale, sau privind dispunerea şi interacţiunea macromoleculelor. Investigarea experimentală a proprietăţilor viscoelastice ale diverselor sisteme macromoleculare a fost stimulată, în mare măsură, de interesul practic pe care îl prezintă comportarea mecanică a acestora în tehnologia de sinteză şi utilizarea cauciucului, a materialelor termoplastice şi a fibrelor sintetice.

Teoria viscoelasticităţii liniare, destinată cunoaşterii şi descrierii riguroase a comportării mecanice dependente de timp, în cazul unor deformaţii infinitezimale, constituie de fapt un sistem de metode teoretice care prelungesc teoria clasică a elasticităţii, incluzînd judicios factorul timp. Această teoretizare de ansamblu, cu o structură generală bine jalonată la ora actuală, este rezultatul contribuţiei cercetărilor ample şi profunde a numeroase colective de specialişti. Obiectul principal de studiu l-a constituit, în această direcţie, defor-

marea polimerilor solizi. Astfel, în anul 1943, Leadermann [74] a precizat definiţia viscoelasticităţii liniare, considerînd principiul superpoziţiei, al lui Boltzmann. În aceeaşi perioadă, au fost dezvoltate mai multe modalităţi de descriere a acestei comportări [2]. Ulterior, au fost puse la punct şi procedeele de calcul aferente mecanismelor examinate [3, 77, 78]. Începînd din anul 1950, aceste elemente constructive au putut fi reunite într-un sistem coerent, cu un aparat matematic din ce în ce mai riguros, care permite abordarea celor mai importante şi complexe probleme de profil.

Majoritatea teoriilor moderne referitoare la viscoelasticitatea liniară au la bază relaţia tensiune-deformaţie-timp, dovedindu-se eficientă în descrierea comportării specifice a unuia sau altuia dintre mediile omogene analizate.

9.2. Teoria matematică a viscoelasticităţii liniare a polimerilor

Faptul constatat experimental în cazul a numeroase materiale, printre care şi la polimerii solizi, şi anume că deformaţia produsă prin aplicarea bruscă a unei forţe nu se stabileşte instantaneu, chiar dacă ea rămîne proporţională cu mărimea forţei, a constituit un punct de plecare esenţial pentru abordarea metodologică a studiilor de viscoelasticitate.

Metodele experimentale, care permit să se pună specific în evidenţă interdependenţele de timp ale proceselor viscoelastice remarcabile, pot fi grupate în două:

— metode care fac apel la funcţiile de fluaj şi de relaxare, bazate pe experienţe vizînd asemenea procese;

— metode care utilizează module sau complianţe complexe, în contextul unor experienţe dinamice bazate pe aplicarea solicitărilor de tip sinusoidal în timp.

Exprimarea uneia sau alteia dintre proprietăţile viscoelastice printr-una din aceste metode constituie, aşadar, un rezultat nemijlocit al experienţei corespunzător alese.

O altă grupă de metode destinate descrierii acestor proprietăţi se bazează pe generalizarea modelelor mecanice ale lui Maxwell şi Voigt; se ştie că aceste modele sînt folosite pentru redarea schematizată a celor două tipuri ideale de comportare extremă, respectiv, solidul elastic hookeean şi fluidul vîscos newtonian. Analogiile adecvate permit stabilirea ecuaţiei reologice de stare a mediilor viscoelastice, concordant cu o aproximaţie afectînd solidul elastic ideal, sau lichidul vîscos newtonian.

Informaţiile obţinute pe această cale nu constituie doar rezultate experimentale brute şi din această cauză, grupul respectiv de metode este indicat să se aplice atunci cînd se studiază proprietăţile mecanice ale polimerilor solizi din punct de vedere cinetico-molecular.

9.2.1. Principiul superpoziţiei al lui Boltzmann

Atunci cînd este necesar să se considere folosirea unor programe de solicitări mecanice, exprimabile prin funcţii de timp oarecare, definiţia viscoelasticităţii liniare comportă o completare, facilitată de enunţul principiului superpoziţiei dat de Boltzmann: *Efectul produs de un program de solicitare — forţă sau deformaţie impusă — redat de suma a două programe este el însuşi constituit din suma efectelor pe care le-ar produce cele două programe de solicitare aplicate separat.*

Sistemele a căror comportare se subordonează acestui principiu sînt numite *boltzmanniene* sau *liniare:* acestea sînt de fapt singurele care pot face obiectul teoriei viscoelasticității liniare. Funcțiile de fluaj și de relaxare permit să se deducă simplu, pe baza enunțului dat, o expresie algebrică echivalentă.

9.2.2. Funcții de fluaj și de relaxare

După cum s-a arătat în paragraful 6.4.3, procesele de deformare urmărite în timp pot fi puse în evidență printr-o experiență simplă de fluaj, în care o forță constantă este aplicată instantaneu unei probe de polimer. Proprietățile macroscopice ale unei asemenea probe, aptă de o anumită geometrie a deformațiilor, pot fi descrise cu ajutorul curbei dependenței de timp a deformației globale raportate la tensiune. Aceleași proprietăți, referitoare însă la un element de volum, se exprimă prin funcția care indică dependența de timp a deformației $\gamma(t)$, sub influența unei tensiuni aplicate instantaneu și menținută apoi la valoarea constantă τ_0. În legătură cu acest tip de deformare, se definește *funcția de fluaj*:

$$\mathscr{F}(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0}. \tag{383}$$

În majoritatea experiențelor de acest tip, epruvetele și repartiția forțelor aplicate sînt de natură să asigure elementelor de volum o deformare simultană identică. Funcția de fluaj a acestora, pentru modul de deformare considerat, poate fi exprimată direct prin raportul deformației macroscopice a epruvetei și tensiunea evaluată atît din mărimea forței aplicate, cît și din geometria sistemului.

Într-o experiență de alungire simplă, de exemplu, efectuată pe o epruvetă cu secțiune transversală circulară, măsurîndu-se alungirea, devine posibilă exprimarea funcției de fluaj corespunzătoare modulului lui Young $\mathscr{E}(t)$; măsurarea unghiului de rotație, sub acțiunea unui cuplu de tensiune impus, face accesibil modulul de forfecare $G(t)$.

Forma generală a funcțiilor de fluaj este redată schematic în figura 98, prin prima porțiune a curbei, delimitată de punctul O_2.

Fig. 98. Variația deformației în funcție de timp, într-o experiență de fluaj.

La aplicarea tensiunii se stabileşte *instantaneu* o deformaţie. Noţiunea de *instantaneu* are sens aici numai în raport cu metoda de măsură folosită. În funcţie de procedeele aplicate, timpul de măsură al aparatului care evidenţiază deformaţia variază în limite considerabile; trebuie să se ţină seama de faptul că dispozitivul de aplicare a forţei presupune, de asemenea, un interval de timp în care epruveta nu poate fi considerată sub o acţiune constantă. Asemenea consideraţii duc la o anumită ambiguitate în privinţa definirii deformaţiei instantanee; de aceea, pare convenabil să se aleagă drept *instantanee*, deformaţia stabilită la momentul în care forţa fiind deja la valoarea sa constantă, permite efectuarea primei măsurători corecte.

După un asemenea interval iniţial de timp, deformaţia creşte continuu, iar după un timp suficient de mare, variaţia manifestă practic o tendinţă asimptotică corespunzătoare fie unei deformaţii constante în timp, fie unei deformaţii care creşte liniar.

Primul caz corespunde unui material capabil de aşa-numita *elasticitate întîrziată pură*; în cel de-al doilea caz, acest tip de elasticitate se suprapune unui proces de curgere continuă, apropiind materialul relativ solid de un lichid foarte vîscos, deci spre o comportare către care se tinde atunci cînd timpul de observaţie creşte foarte mult, în condiţiile experienţei de fluaj.

Funcţia de fluaj reprezentînd de fapt un raport între deformaţie şi tensiune, are ca atare dimensiuni inverse unui modul şi este cunoscută, în aceşti termeni, sub numele de *complianţă*.

În cazul cel mai general, deformaţia $\gamma(t)$ reprezintă suma a trei termeni:

$$\gamma(t) = \tau_0 \left[J_0 + J(t) + \frac{t}{\eta_\infty} \right] \qquad (384)$$

corespunzători celor trei deformări descrise mai sus; astfel J_0 reprezintă o complianţă instantanee a materialului, $J(t)$ — complianţa întîrziată, dependentă de timp, iar η_∞ — o viscozitate staţionară, definită prin inversul pantei asimptotei liniare la curba deformaţie-timp.

O experienţă de fluaj poate fi controlată urmărindu-se variaţia deformaţiei epruvetei după înlăturarea forţei; situaţia aceasta este ilustrată de cea de-a doua parte a curbei din figura 98, începînd de la momentul t_2 al încetării acţiunii. În cazul unei comportări boltzmanniene, această curbă de revenire poate fi dedusă în întregime din curba de fluaj, urmărindu-se raporturile existente între segmentele indicate în figura 98. Fracţiunea deformaţiei recuperate după un interval de timp Δt (măsurat din momentul iniţial al descărcării) este egală cu deformaţia stabilită după intervalul Δt (măsurat, de data aceasta, începînd cu momentul iniţial al încărcării), din care se scade deformaţia corespunzătoare curgerii newtoniene la acelaşi moment.

După un timp suficient de lung (dar înainte de îndepărtarea tensiunii la momentul t_2), *deformaţia de fluaj* se poate exprima astfel:

$$\gamma(t) = \tau_0 \left(J_0 + \frac{t}{\eta} \right). \qquad (384')$$

Astfel, atît J_0 cît şi η pot fi obţinute din geometria unei secţiuni liniare în această regiune.

Deformația de revenire este dată, în același context, prin relația:

$$\gamma_r = \tau_0 \left[J_0 + \frac{t}{\eta} - J(t - t_2) \right] \qquad (384'')$$

care aproximează o valoare finală pentru $\tau_0 \cdot t_2/\eta$ și constituie astfel suportul cantitativ al metodei de determinare a viscozității η.

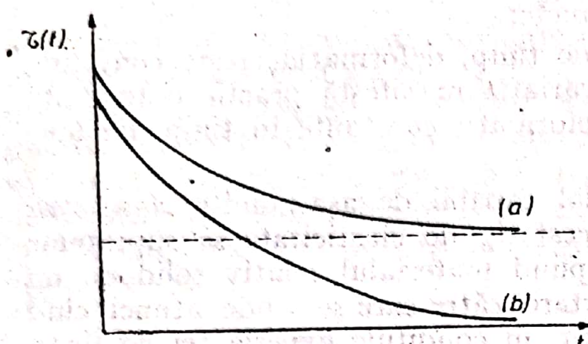


Fig. 99. Variația tensiunii în funcție de timp într-o experiență de relaxare a tensiunii la deformație constantă: a — *cazul unui material capabil de curgere newtoniană*; b — *cazul unui material care posedă numai elasticitate reversibilă (instantanee și retardată)*.

Viscoelasticitatea unui material poate fi pusă, de asemenea, în evidență și măsurată printr-o experiență de *relaxare a tensiunii la deformație constantă*. În acest tip de experiență se aplică epruvetei, la momentul inițial, o deformație constantă γ_0, care este menținută prin fixarea capetelor sale, urmărindu-se variația corespunzătoare forței necesare menținerii deformației la valoarea impusă. Acest tip de experiență conduce la introducerea unei funcții de timp, numită *funcție de relaxare* $\mathscr{R}(t)$, care se definește prin raportul dintre tensiunea $\tau(t)$ aplicată în fiecare moment și deformația impusă γ_0 (fig. 99):

$$\mathscr{R}(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0}. \qquad (385)$$

Funcția de relaxare are, și ea, dimensiunile unui *modul*.

Funcțiile de fluaj și de relaxare sînt complet echivalente în ceea ce privește definirea și relevarea proprietăților izoterme ale unui material, pentru un anumit tip de deformație. Se poate arăta simplu că doar una din aceste funcții este suficientă pentru a determina în întregime comportarea viscoelastică a materialului supus unor programe de solicitări, forțe sau deformații impuse, variabile în timp.

Dacă, de exemplu, se impune un program de tensiuni corespunzător unei variații $\tau(t)$, valoarea deformației rezultante $\gamma(t)$ poate fi dedusă din funcția de fluaj $\mathscr{F}(t)$, descompunînd tensiunea $\tau(t)$ într-o sumă de funcții elementare de amplitudini $d\tau$ egale cu $\dot{\tau}(t) \cdot dt$, aplicate la intervale de timp decalate cu dt una în raport cu alta și începînd cu momentul inițial de aplicare a programului lui $\tau(t)$.

Dacă se alege originea timpului înainte de începutul aplicării programului (adică, un moment în care tensiunea este încă nulă) și dacă se exclude eventualitatea practică de aplicare instantanee a unei tensiuni finite [$\dot{\tau}(t)$ continuă de la $t = 0$], aplicarea principiului lui Boltzmann conduce la:

$$\gamma(t) = \int_0^t \dot{\tau}(t') \cdot \mathscr{F}(t - t') \cdot dt'. \qquad (386)$$

Ultima relație poate fi considerată, în termenii menționați, o expresie algebrică a principiului lui Boltzmann.

Ecuația (386) poate să conducă la o relație între $\mathscr{F}(t)$ și $\mathscr{R}(t)$, în cazul în care o deformație $\gamma(t)$ este menținută constantă, începînd de la momentul inițial al aplicării sarcinii.

9.2.3. Module și complianțe complexe

Numeroase metode experimentale destinate reliefării și măsurării în timp a diverselor interdependențe presupun forțe sau deformații variabile sinusoidal în timp.

S-a observat, de exemplu, că în cazul unui sistem viscoelastic liniar, atunci cînd tensiunea variază sinusoidal, deformația urmează și ea o variație sinusoidală, fiind însă defazată cu un unghi φ față de tensiune (fig. 100). Așadar, între τ și γ există un unghi de defazaj φ.

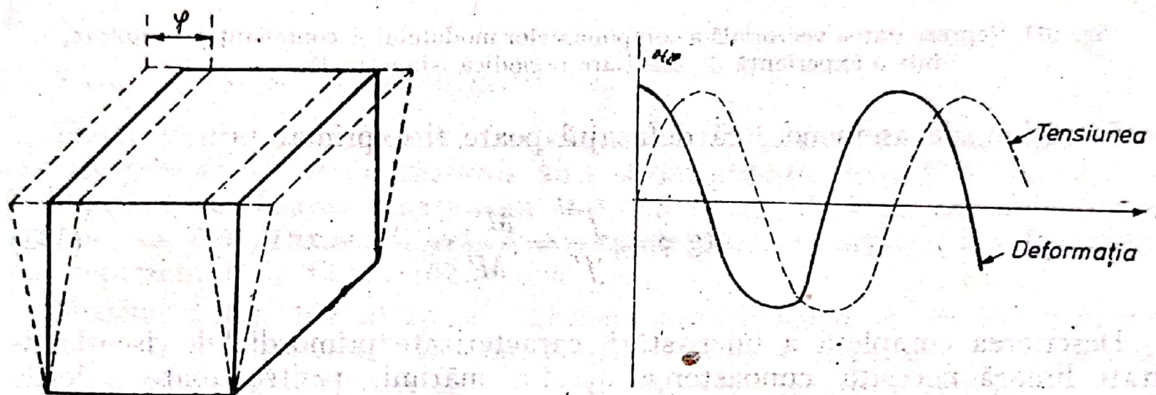


Fig. 100. Forfecarea simplă și dependența de timp a tensiunii și deformației, în cazul unei tensiuni sinusoidale.

Tensiunile și deformațiile avînd o variație sinusoidală se reprezintă, în mod obișnuit, sub forma unor cantități complexe. Astfel, dacă sînt folosite, pentru a reda variațiile sinusoidale $\tau^*(t)$ și $\gamma^*(t)$, expresiile din:

$$\tau^* = \tau_0 \, e^{j\omega t} \tag{387}$$

și

$$\gamma^* = \gamma_0 \, e^{j(\omega t - \varphi)}, \tag{388}$$

rapoartele acestor mărimi pot fi descrise respectiv prin:

$$\tau^* = M^* \cdot \gamma^* \tag{389}$$

și

$$\gamma^* = J^* \cdot \tau^*, \tag{390}$$

care definesc, corespunzător, atît *modulul complex*

$$M^* = M' + jM'', \tag{391}$$

cît și *complianța complexă*

$$J^* = \frac{1}{M^*} = J' + j \cdot J'' \tag{392}$$

pentru o pulsație dată ω.

Acestor situații le corespund reprezentările vectoriale ale componentelor în plan complex, din figura 101. Se observă astfel că M' este raportul dintre tensiunea în fază cu deformația și deformație, iar M'' — raportul dintre tensiunea defazată cu 90° față de deformație și deformație.

Complianța J' este raportul dintre deformația în fază cu tensiunea și tensiune, iar J'' — raportul dintre deformația defazată față de tensiune cu 90° și tensiune.

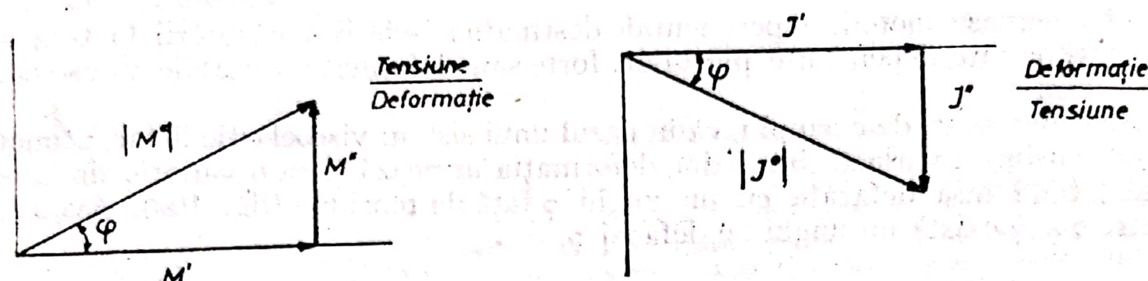


Fig. 101. Reprezentarea vectorială a componentelor modulului și complianței complexe, într-o experiență de solicitare periodică sinusoidală.

Se reține, de asemenea, că defazajul poate fi exprimat prin:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{J''}{J'} = \frac{M''}{M'}. \tag{393}$$

Descrierea completă a unei stări caracterizate primordial de viscoelasticitate liniară necesită cunoașterea acestor mărimi, pentru toate valorile frecvenței de vibrație. Utilizarea modelelor analogice permite să se arate că pentru descrierea completă a comportării viscoelastice este necesară cunoașterea uneia din funcțiile:

$$\mathrm{Re}(M^*),\ \mathrm{Im}\,(M^*),\ \mathrm{Re}\,(J^*),\ \mathrm{Im}\,(J^*)$$

unde Re și Im reprezintă, respectiv, părțile reale și imaginare ale mărimilor complexe.

Pentru fiecare modul sau complianță utilizată în teoria elasticității poate fi definită o funcție de frecvență, corespunzătoare sistemului viscoelastic. Reprezentarea tridimensională a comportării unui sistem viscoelastic este deci complet definită de două module complexe corespunzînd, de exemplu, forfecării G^* (ω) și comprimării $B^*(\omega)$. Diferitele relații existente și redate în tabelul 7 pot fi aplicate și în cazul modulelor complexe. Trebuie menționat că egalitățile obligatoriu identice privesc fie numai părțile reale, fie doar părțile imaginare.

9.2.4. Modele analogice

Concepția de modele analogice decurge din necesitatea de a raporta, într-o formă concretă, comportarea viscoelastică la cea a solidului elastic hookeean, sau a fluidului newtonian.

Utilizarea acestor modele implică, de cele mai multe ori, caracterul complementar al unor mecanisme moleculare, responsabile de unul sau altul din elementele componente ale modelului preferat; însumarea contribuțiilor tuturor

mecanismelor moleculare se face, de regulă, după norme combinatorii corespunzătoare rolurilor atribuite diferitelor elemente ale modelului.

În diversitatea lor, modelele trebuie să se regăsească concret în ecuații reologice constituite judicios, pe baza unor sisteme de ecuații diferențiale liniare cu coeficienți constanți, în care intervin tensiuni, deformații și derivate de ordinul întîi ale acestora în raport cu timpul.

Abordarea și expunerea metodelor menite să ilustreze comportarea viscoelastică presupun, pentru început, examinarea cazului unei deformări unidimensionale de forfecare, în care solidul elastic hookeean este substituit de un resort de constantă egală cu modulul de forfecare G, iar lichidul vîscos newtonian — printr-un amortizor plin cu lichid de viscozitate η. După cum s-a mai arătat în paragraful 6.4.3, cele două elemente de tip Hooke și Newton pot fi combinate simplu, prin asamblarea fie în serie, fie în paralel, a unui resort și a unui amortizor. Cuplurile astfel obținute sînt cunoscutele *modele de tip Maxwell*, respectiv *Voigt* (numit și *model Kelvin* , sau *Voigt-Kelvin*).

9.2.4.1. *Modelul Maxwell generalizat*

Ecuațiile diferențiale ale viscoelasticității liniare, adecvate descrierii *experiențelor de relaxare a tensiunii*, au fost obținute de către E. W i e c h e r t [79], prin generalizarea ecuației lui Maxwell (291). Modelele mecanice generalizate, de *tip Maxwell-Wiechert*, corespunzătoare ecuațiilor lui Wiechert, sînt reprezentate în figura 102 (*a* și *b*).

Modelul *I* (fig. 102 *a*) constă dintr-un număr foarte mare de elemente Maxwell, legate în paralel. Modelul *II* (fig. 102 *b*) se compune, de asemenea, dintr-un număr foarte mare de elemente Maxwell, legate în paralel, *plus* un

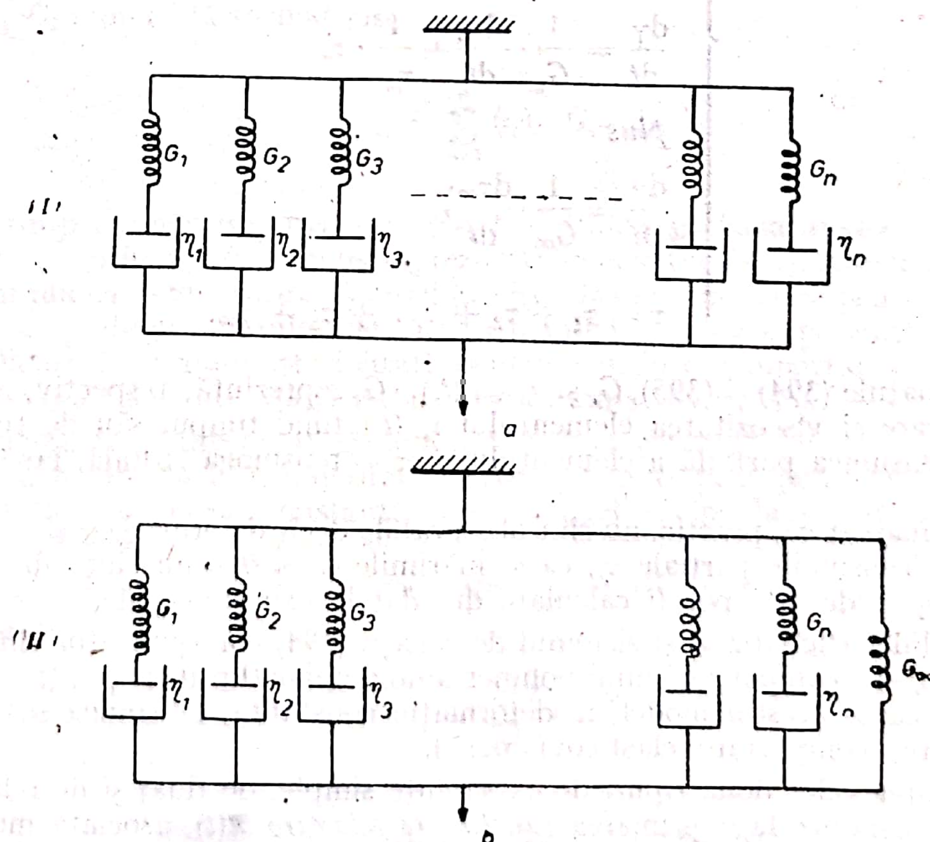


Fig. 102. Modelele Maxwell-Wiechert.

resort fără amortizor. Acest din urmă resort are timpul de relaxare infinit, deci şi modulul de forfecare infinit (G_∞).

Ecuaţiile care descriu comportarea viscoelastică, corespunzător modelului *I*, sînt de forma:

$$\begin{cases} \dfrac{d\gamma}{dt} = \dfrac{1}{G_1} \cdot \dfrac{d\tau_1}{dt} + \dfrac{1}{\eta_1} \cdot \tau_1, \\ \dfrac{d\gamma}{dt} = \dfrac{1}{G_2} \cdot \dfrac{d\tau_2}{dt} + \dfrac{1}{\eta_2} \cdot \tau_2, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \dfrac{d\gamma}{dt} = \dfrac{1}{G_n} \cdot \dfrac{d\tau_n}{dt} + \dfrac{1}{\eta_n} \cdot \tau_n, \\ \tau = \tau_1 + \tau_2 + \dots \tau_n. \end{cases} \tag{394}$$

Comportarea modelului *II* este descrisă de sistemul de ecuaţii:

$$\begin{cases} \dfrac{d\gamma}{dt} = \dfrac{1}{G_1} \cdot \dfrac{d\tau_1}{dt} + \dfrac{1}{\eta_1} \cdot \tau_1, \\ \dfrac{d\gamma}{dt} = \dfrac{1}{G_2} \cdot \dfrac{d\tau_2}{dt} + \dfrac{1}{\eta_2} \cdot \tau_2, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \dfrac{d\gamma}{dt} = \dfrac{1}{G_n} \cdot \dfrac{d\tau_n}{dt} + \dfrac{1}{\eta_n} \cdot \tau_n \\ \textit{plus} \\ \dfrac{d\gamma}{dt} = \dfrac{1}{G_\infty} \cdot \dfrac{d\tau_\infty}{dt}, \\ \tau = \tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_n + \tau_\infty. \end{cases} \tag{395}$$

În ecuaţiile (394) şi (395), G_i şi $\eta_i = (t_r)_i \cdot G_i$ reprezintă, respectiv, modulul de forfecare şi viscozitatea elementului i, $(t_r)_i$ fiind timpul său de relaxare; τ_i este tensiunea parţială a elementului i, τ — tensiunea totală, iar γ — deformaţia.

De remarcat că, practic, nu sînt observabile decît deformaţia γ şi tensiunea totală τ. Tensiunile parţiale τ_i, ca şi mărimile G_i şi $(t_r)_i$ nu sînt observabile macroscopic, dar ele pot fi calculate din datele experimentale.

Modelul *I* (fig. 102 *a*) şi sistemul de ecuaţii (394) corespunzător sînt adecvate descrierii comportării unui polimer amorf liniar (lipsit de punţi transversale). În cazul acestui model, la deformaţie constantă, tensiunea scade pînă la anulare (comportare elasticovîscoasă).

Aplicarea celor două tipuri de experienţe simple, de fluaj şi de relaxare a tensiunii, conduce la exprimarea *funcţiei de relaxare* $\mathcal{R}(t)$, asociată modelului respectiv.

Astfel, din ecuațiile (394), *la deformație constantă* γ_0 (cu condițiile inițiale: $\tau_i = \gamma_0 \cdot G_i$ la $t = 0$), rezultă:

$$\tau(t) = \gamma_0 \cdot \sum_{i=1}^{n} G_i \cdot \exp[-t/(t_r)_i] \tag{396}$$

și

$$\mathscr{R}(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0} = \sum_{i=1}^{n} G_i \cdot \exp[-t/(t_r)_i]. \tag{397}$$

Dacă *tensiunea* τ_0 *se menține constantă* într-un interval de timp foarte lung, care depășește cu mult cel mai mare timp de relaxare t_r, atunci toate cantitățile $\frac{1}{G_i} \cdot \frac{d\tau_i}{dt}$ din ecuațiile (394) devin neglijabile; în aceste condiții, devine valabilă relația:

$$\tau_0 = \sum_{i=1}^{n} \tau_i = \left[\sum_{i=1}^{n} (t_r)_i \cdot G_i\right] \frac{d\gamma}{dt}. \tag{398}$$

Așadar, dacă modelul *I* conceput de W i e c h e r t (fig. 102 *a*) este menținut timp îndelungat sub tensiune constantă, el descrie comportarea unui lichid newtonian, cu viteză constantă de deformare $\frac{\tau_0}{\sum_{i=1}^{n} (t_r)_i \cdot G_i}$; constanta $\sum_{i=1}^{n} (t_r)_i \cdot G_i$ reprezintă tocmai viscozitatea

$$\eta_0 = \sum_{i=1}^{n} (t_r)_i \cdot G_i. \tag{399}$$

În timp ce mărimile $(t_r)_i$ și G_i pot fi obținute pe baza analizei curbei de relaxare a tensiunii, viscozitatea η_0 rezultă din ecuația (399). Acesta constituie un exemplu caracteristic de experiență viscoelastică simplă ce poate fi folosită pentru a prefigura rezultatele altui tip interesant de experiență; în acest caz, relaxarea tensiunii este folosită pentru a deduce comportarea la curgere, sub tensiune constantă, după un interval de timp foarte lung.

Modelul *II*, reprezentat în figura 102 *b*, și ecuațiile (395) sînt adecvate descrierii comportării polimerilor reticulați (legați prin punți transversale), întrucît la deformație constantă, acest model revine la o tensiune finită, diferită de zero (comportare viscoelastică).

În cadrul unei experiențe efectuate în condiții de deformație constantă, ecuațiile (395) conduc la:

$$\tau(t) = G_\infty \cdot \gamma_0 + \gamma_0 \cdot \sum_{i=1}^{n} G_i \cdot \exp[-t/(t_r)_i] \tag{400}$$

și

$$\mathscr{R}(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0} = G_\infty + \sum_{i=1}^{n} G_i \cdot \exp[-t/(t_r)_i]. \tag{401}$$

Dacă se aplică o tensiune constantă τ_0, un timp mult mai îndelung în raport cu cel mai mare timp de relaxare t_r, ($t \gg t_r$), se ajunge în final la o deformaţie constantă:

$$\gamma_\infty = \frac{\tau_0}{G_\infty}. \tag{402}$$

Sistemul a cărui comportare se subordonează acestei ecuaţii posedă o oarecare elasticitate remanentă, dar nu ilustrează o curgere vîscoasă reală.

Sistemele de ecuaţii (394) şi (395) pot fi aproximate sau chiar generalizate prin folosirea adecvată a ecuaţiilor diferenţiale. Astfel, pentru toate valorile t_r, cuprinse între zero şi infinit, se definesc *funcţiile continue* $\mathcal{G}(t_r)$ şi $\tau(t, t_r)$, adaptîndu-se sistemului viscoelastic următoarele ecuaţii:

$$\begin{cases} \dfrac{d\gamma}{dt} = \dfrac{1}{\mathcal{G}(t_r)} \cdot \dfrac{\partial \tau(t,t_r)}{\partial t} + \dfrac{1}{t_r \mathcal{G}(t_r)} \cdot \tau(t,t_r), \\ \tau_\infty = G_\infty \cdot \gamma;\ \gamma(t) = \gamma_\infty + \displaystyle\int_0^\infty \tau(t,t_r) \cdot dt_r \end{cases} \tag{403}$$

unde G_∞ şi prin urmare, τ_∞ pot fi egale cu zero.

Ecuaţiile (397) şi (401) se pot pune sub forma:

$$\mathcal{R}(t) = G_\infty + \int_0^\infty \mathcal{G}(t_r) \cdot \exp(-t/t_r) \cdot dt_r, \tag{404}$$

unde G_∞ poate lua valoarea zero (pentru modelul *II*, fig. 102 *b*).

Funcţia $\mathcal{G}(t_r)$ poartă numele de *spectrul timpilor de relaxare* sau *spectrul lui Maxwell.*

Pentru modelul *II* (fig. 102 *b*), în cazul distribuţiei continue a timpilor de relaxare, ecuaţia (399) capătă forma:

$$\eta = \int_0^\infty t_r \cdot \mathcal{G}(t_r) \cdot dt_r. \tag{405}$$

În principiu, dacă funcţia $\mathcal{G}(t_r)$ este cunoscută, ea poate fi folosită pentru stabilirea rezultatelor unei alte experienţe, cum este, de exemplu, aceea în care o deformaţie γ_1 se aplică într-un interval de timp de la $t = 0$ la $t = t_1$, o deformaţie γ_2 — într-un interval de la t_1 la t_2 ş.a.m.d.

Se poate arăta, în mod simplu, echivalenţa [80] dintre formula lui Wiechert (403) şi cea a lui Boltzmann (386). Pentru o valoare t_r dată, (401) este o ecuaţie liniară de gradul întîi, care poate fi uşor integrată. Dacă, simplificînd, se admite că la momentul $t = 0$, $\tau(t) = 0$, atunci:

$$\tau(t,t_r) = \mathcal{G}(t_r) \cdot \int_0^t \exp\left(-\frac{t-t'}{t_r}\right) \cdot \dot{\tau}(t') \cdot dt'. \tag{406}$$

Pentru $\tau(t)$ rezultă următoarea expresie (considerînd, pentru simplificare, $G_\infty = 0$):

$$\tau(t) = \int_0^\infty \tau(t, t_r) \cdot dt_r = \int_0^t \left[\int_0^\infty \mathcal{G}(t_r) \cdot \exp\left(-\frac{t-t'}{t_r} \right) \cdot dt_r \right] \cdot \dot{\tau}(t') \cdot dt'. \quad (407)$$

Acum, se poate introduce $\mathcal{G}(t-t')$ cu ajutorul egalității:

$$\mathcal{G}(t-t') = \int_0^\infty \mathcal{G}(t_r) \cdot \exp\left(-\frac{t-t'}{t_r} \right) \cdot dt_r, \quad (408)$$

unde

$$\tau(t) = \int_0^t \mathcal{G}(t-t') \cdot \dot{\tau}(t') \cdot dt'. \quad (409)$$

Relația (409) este identică cu formularea algebrică (386) a principiului lui Boltzmann pentru acest tip particular de deformare.

W. Kuhn a folosit modelul Maxwell generalizat în descrierea comportării mecanice a polimerilor [81].

9.2.4.2. *Modelul Voigt generalizat*

Descrierea adecvată a *experiențelor de fluaj*, în cadrul teoriei viscoelasticității liniare, este asigurată de către *ecuațiile Voigt-Kelvin generalizate* [82].

Cele două variante (modele Voigt-Kelvin) ale modelului matematic corespunzător sînt reprezentate în figura 103 (*a* și *b*).

Ecuațiile matematice corespunzătoare modelului *I* (fig. 103 *a*) au următoarea formă:

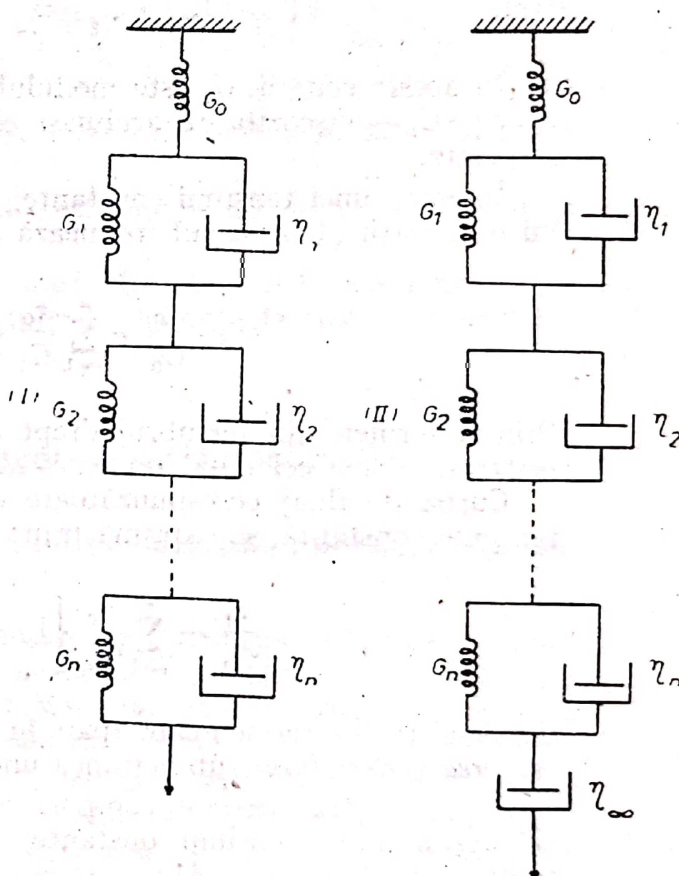


Fig. 103. Două variante ale modelului Voigt-Kelvin generalizat.

$$\begin{cases} \tau = G_0 \gamma_0, \\ \tau = G_1 \gamma_1 + \eta_1 \dot{\gamma}_1, \\ \tau = G_2 \gamma_2 + \eta_2 \dot{\gamma}_2, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \tau = G_n \gamma_n + \eta_n \dot{\gamma}_n, \\ \gamma = \gamma_0 + \gamma_1 + \gamma_2 + \dots + \gamma_n, \end{cases} \quad (410)$$

unde

$$\dot{\gamma}_i = \frac{d\gamma_i}{dt}.$$

Modelului *II* (fig. 103 *b*) îi corespund următoarele ecuații:

$$\begin{cases} \tau = G_0 \gamma_0, \\ \tau = G_1 \gamma_1 + \eta_1 \dot{\gamma}_1, \\ \tau = G_2 \gamma_2 + \eta_2 \dot{\gamma}_2, \\ \dots\dots\dots\dots\dots \\ \tau = G_n \gamma_n + \eta_n \dot{\gamma}_n, \\ \tau = \eta_\infty \dot{\gamma}_\infty, \\ \gamma = \gamma_0 + \gamma_1 + \gamma_2 + \dots + \gamma_n + \gamma_\infty. \end{cases} \tag{411}$$

În aceste ecuații, G_i este modulul de forfecare al elementului i, iar $\eta_i = (t'_r)_i \cdot G_i$ — viscozitatea aceluiași element, $(t'_r)_i$ fiind timpul de întîrziere respectiv.

În cazul unei tensiuni constante, curba de fluaj corespunzătoare sistemului de ecuații (410) se subordonează ecuației:

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G_0} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\tau_0}{G_i} \left\{1 - \exp\left[-\frac{t}{(t'_r)_i}\right]\right\}. \tag{412}$$

Primul termen din membrul drept al ecuației (412) reprezintă *elasticitatea instantanee*, iar cel de-al doilea — *elasticitatea întîrziată*.

Curba de fluaj corespunzătoare ecuațiilor (411), în aceleași condiții de tensiune constantă, se exprimă prin:

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G_0} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\tau_0}{G_i} \left\{1 - \exp\left[-\frac{t}{(t'_r)_i}\right]\right\} + \frac{\tau_0 \cdot t}{\eta_\infty}. \tag{413}$$

Cel de-al treilea termen care apare în membrul drept al acestei ecuații descrie *curgerea materialului* sub acțiunea unei tensiuni, la alungire constantă.

Ecuația (412) descrie comportarea viscoelastică a unui material care, sub acțiunea unei tensiuni constante, ajunge în cele din urmă la o stare de elasticitate limită; ecuația (413) descrie proprietățile viscoelastice ale substanțelor care, în aceleași condiții de tensiune constantă, manifestă mai întîi elasticitate instantanee, pentru ca apoi să ajungă în starea de curgere.

Modulul de forfecare instantanee G_0 din modelele Voigt generalizate (fig. 103 *a* și *b*) se poate exprima în funcție de modulele care apar în modelele Maxwell generalizate (fig. 102 *a* și *b*), G_∞ și G_i, după cum urmează:

$$G_0 = G_\infty + \sum_{i=1}^{n} G_i \tag{414}$$

unde G_∞ poate fi nul, ca în modelul din figura 102 *a*.

Dacă proprietăţile viscoelastice ale unui material pot fi redate prin una din variantele modelului Voigt generalizat, *funcţia de fluaj* $\mathscr{F}(t)$ a acestuia se exprimă prin suma funcţiilor de fluaj ale diferitelor elemente simple, adică prin termenii corespunzători elasticităţii instantanee, elasticităţii întîrziate şi curgerii infinite sub acţiunea unei tensiuni constante:

$$\mathscr{F}(t) = J_0 + \sum_{i=1}^{n} J_i \left\{1 - \exp\left[-\frac{t}{(t'_r)_i}\right]\right\} + \frac{t}{\eta_\infty}. \tag{415}$$

Aici, modulul de forfecare G este înlocuit cu complianţa corespunzătoare J.

Distribuţia continuă a timpilor de întîrziere t'_r poate fi descrisă cu ajutorul funcţiei $\mathscr{J}(t'_r)$, prin expresia:

$$\mathscr{F}(t) = J_0 + \int_0^\infty \mathscr{J}(t'_r) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t'_r}\right)\right] \cdot dt'_r + \frac{t}{\eta_\infty} \tag{416}$$

unde $\mathscr{J}(t'_r)$ poate fi zero atunci cînd t'_r este mai mic decît $(t'_r)_1$, sau mai mare decît $(t'_r)_n$.

$\mathscr{J}(t'_r)$, care intervine în expresia (416), este numit adesea *spectrul timpilor de întîrziere, sau spectrul lui Voigt.*

Modelul Voigt generalizat a fost folosit de către Alexandrov şi Lazurkin pentru elucidarea unor interdependenţe la nivelul proprietăţilor de relaxare ale polimerilor [83].

9.3. Teoria fenomenologică a viscoelasticităţii polimerilor

9.3.1. Comportarea viscoelastică a unui polimer liniar amorf în funcţie de temperatură

Metoda cea mai simplă de caracterizare a proprietăţilor elastice ale unui polimer o constituie măsurarea modulului corespunzător, în condiţii de temperatură variabile. Întrucît polimerii sînt materiale viscoelastice, modulul lor depinde atît de timp, cît şi de metoda de măsură.

Considerînd, de exemplu, modulul de relaxare $\mathscr{R}(t)$, obţinut prin măsurarea diferitelor valori ale tensiunii într-o probă a cărei deformaţie se menţine constantă, este necesar să se aibă în vedere timpul de măsură standardizat (10 s), încît experienţa se reduce la înregistrarea variaţiei mărimii $\mathscr{R}(10)$ în funcţie de temperatură.

În figura 104 este reprodusă variaţia mărimii $\mathscr{R}(10)$ în funcţie de temperatură, obţinută pentru un polimer amorf liniar — polistiren atactic, de masă moleculară $\langle M_n \rangle = 217\,000$ şi de polidispersie foarte redusă [84].

Se disting cinci etape ale comportării viscoelastice a unui polimer în funcţie de temperatură; ele apar distinct în evoluţia curbei $\log \mathscr{R}(10) = f(T)$ (fig. 104):

I — prima zonă, corespunzînd unor temperaturi sub 90°C, reprezintă *starea sticloasă:* valorile modulului $\mathscr{R}(10)$ sînt cuprinse între 10^9 şi $10^{9.5}$ N/m². În această fază, polimerul este rigid şi fragil;

II — cea de-a doua zonă reprezintă *domeniul de vitrifiere*, corespunzător domeniului de temperatură 90—100°C. Modulul $\mathcal{R}$ (10) are valori cuprinse între 10^9 și $10^{5,7}$ N/m², caracterizînd, printr-o variație rapidă a sa cu temperatura, proprietățile fizice ale polimerului, comparabile cu însușirile elastice ale pielii;

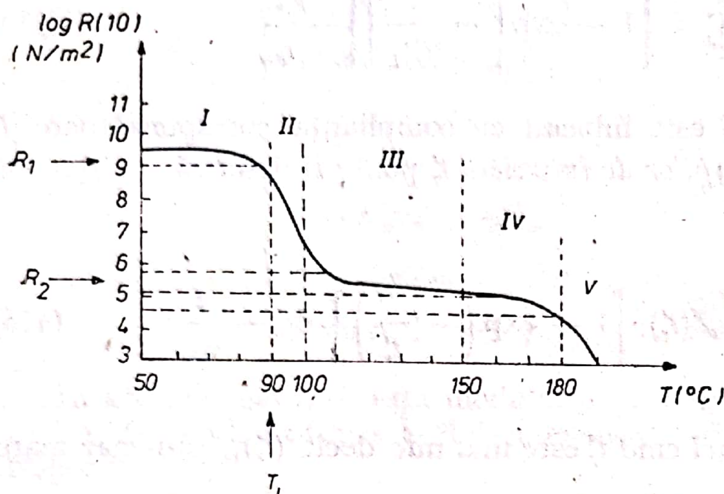


Fig. 104. Cele cinci faze ale comportării viscoelastice în funcție de temperatură, pentru o probă de polistiren [84].

III — zona următoare ilustrează *starea cauciucoasă*, în care modulul $\mathcal{R}$ (10) rămîne practic constant ($10^{5,7-5,4}$ N/m²), iar mărimea intervalului de temperatură corespunzător depinde de gradul de polimerizare al macromoleculelor. Deoarece, în acest domeniu, polimerul manifestă proprietăți viscoelastice, el mai este numit și *domeniul stării viscoelastice*;

IV — în cea de-a patra regiune, de *curgere cauciucoasă*, modulul $\mathcal{R}$ (10) scade de la $10^{5,4}$ la $10^{4,5}$ N/m². Polimerul este încă în stare viscoelastică, dar încep să se manifeste mai pregnant proprietățile vîscoase;

V — în ultima regiune, la temperaturi ce depășesc 180°C și cu un modul mai mic de $10^{4,5}$ N/m², proprietățile viscoelastice ale polimerului se estompează, în locul lor manifestîndu-se foarte evident starea de *curgere vîscoasă*.

Curbele de acest tip sînt utile în cazul polimerilor amorfi, deoarece examinarea lor înlesnește deducerea directă a cîtorva parametri importanți. Astfel, se pot determina comod atît modulul limită al fazei sticloase $\mathcal{R}_1$, cît și modulul corespunzător „platoului" fazei cauciucoase $\mathcal{R}_2$. Cunoscînd valorile modulelor $\mathcal{R}_1$ și $\mathcal{R}_2$, se află temperatura T_i corespunzătoare punctului de inflexiune a curbei, pe baza relației:

$$\log \mathcal{R}(10) = \frac{1}{2} (\log \mathcal{R}_1 + \log \mathcal{R}_2), \qquad (417)$$

satisfăcută de mărimile respective la această temperatură.

Așadar, analiza curbei reprezentative a dependenței modulului de temperatură (într-un interval de timp standardizat la 10 s) se dovedește a fi o cale rapidă și comodă de exprimare a proprietăților viscoelastice ale unui polimer. În figura 105 sînt reprezentate curbele log $\mathcal{R}$ (10) $= f(T)$, în faza de tranziție, pentru o serie de copolimeri butadienă-stiren, care diferă prin compoziția masică a celor doi constituenți; toți acești polimeri sînt complet amorfi, chiar și după întindere.

Se observă că aceste curbe sînt aproximativ echivalente, dacă se efectuează o translaţie a lor în lungul axei temperaturilor, astfel încît temperaturile respective T_i (sau T_v — temperatura de vitrifiere) să coincidă. Studiile experimentale de acest gen au scos în evidenţă faptul că pentru majoritatea polimerilor amorfi, curbele $\log \mathcal{R}(10) = f(T)$ sînt de acelaşi tip. Această constatare conduce la un concept calitativ esenţial în analiza proprietăţilor mecanice ale polimerilor amorfi liniari, fiind enunţat de A. V. Tobolsky, după cum urmează: *doi polimeri amorfi liniari, care au aceeaşi distribuţie a întinderii pătratice medii $\langle h^2 \rangle$ a lanţului, sînt echivalenţi din punct de vedere mecanic, la temperaturi corespondente* [85]. Această concluzie se aplică şi polimerilor amorfi cu punţi transversale, dacă au aceeaşi concentraţie de punţi şi de lanţuri elementare.

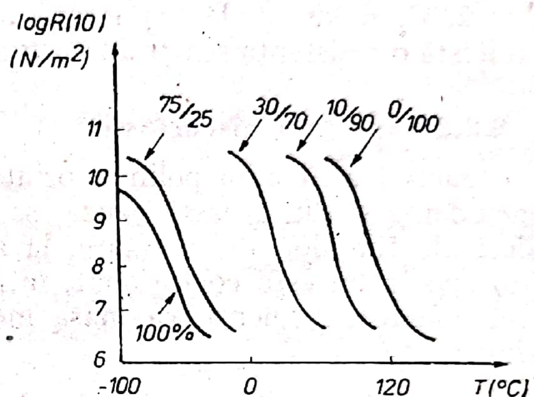


Fig. 105. Dependenţa modulului $\mathcal{R}(10)$ de temperatură, pentru o serie de copolimeri butadienă-stiren. În dreptul fiecărei curbe este indicat raportul masic (%) al celor două componente: *butadienă şi stiren*.

Noţiunea de *temperaturi corespondente* poate fi precizată dacă se introduce temperatura redusă T/T_c sau $T-T_c$, unde T_c reprezintă temperatura caracteristică a polimerului. Mărimile T_i şi T_v, deşi diferă cu cîteva grade între ele, pot reprezenta (într-o primă aproximaţie) în mod convenabil temperatura caracteristică (sau corespondentă) T_c.

Ca un corolar al principiului temperaturilor corespondente, se poate afirma că doi polimeri amorfi pot fi consideraţi practic echivalenţi din punct de vedere mecanic, dacă au aceeaşi temperatură de vitrifiere T_v şi acelaşi grad de polimerizare al macromoleculelor.

Copolimerii butadienă-stiren, daţi ca exemplu mai înainte, acoperă aproape întregul domeniu de utilizări practice ale polimerilor amorfi.

Astfel, *polibutadiena vulcanizată*, cu o temperatură de vitrifiere $T_v = -85$°C, se află la una din limitele domeniului, dîndu-i-se întrebuinţări de elastomer la temperaturi joase, întîlnite în Arctica şi în Antarctica.

Copolimerul vulcanizat butadienă-stiren 75/25 (cu o compoziţie masică de 75% polibutadienă şi 25% polistiren) este unul din cauciucurile sintetice cele mai utilizate la confecţionarea anvelopelor; el are o temperatură de vitrifiere $T_v = -57$°C.

Copolimerul 30/70, cu $T_v = 18$°C, se foloseşte sub formă de emulsii (cu adaos de pigmenţi) ca vopsea pe bază de apă, sau (fără pigmenţi) ca strat de bază la acoperirea cu lac a unor suprafeţe. La temperatura camerei, acest copolimer formează o peliculă flexibilă şi rezistentă.

Copolimerul 10/90, cu $T_v = 68$°C, reprezintă un material plastic rigid, asemănător sticlei; este folosit ca material termoplastic formativ.

În sfîrşit, *polistirenul atactic*, cu $T_v = 100$°C, este întrebuinţat, de asemenea, ca material termoplastic formativ; el se prezintă sub forma unui solid plastic relativ dur, fiind transparent ca sticla şi avînd proprietăţi electrice remarcabile, dar fiind puţin rezistent la solicitări mecanice.

Se observă că temperatura de vitrifiere a tuturor acestor copolimeri satisface ecuaţia empirică:

$$T_v = N_1 T_{v1} + N_2 T_{v2}, \quad (418)$$

unde N_1 şi N_2 sînt fracţiile molare respective ale celor două componente ale copolimerului, iar T_{v1} şi T_{v2} — temperaturile de vitrifiere corespunzătoare.

Principiul stărilor viscoelastice corespondente ale polimerilor amorfi limitează întrebuinţările mecanice ale acestor materiale. Practic, este adesea necesar ca materialele să aibă modulul $\mathcal{E}$ de valori ridicate şi în acelaşi timp, să prezinte o rezistenţă mare la întindere. Polimerii amorfi îndeplinesc aceste condiţii în intervalul de temperaturi T_v şi $T_v + 20°C$. Deasupra temperaturii $T_v + 20°C$, modulul devine foarte mic; sub T_v, polimerul devine fragil şi manifestă o rezistenţă scăzută la deformare.

9.3.2. Spectrul viscoelastic

Caracterizarea unui polimer printr-un singur timp de relaxare t_r este neconcludentă şi din această cauză, se recurge practic la un întreg spectru de valori ale timpilor de relaxare, la aşa-numitul *spectru viscoelastic*. Caracterul spectrului este condiţionat, într-o măsură mai mică sau mai mare, de diverşi factori influenţi, ca masa moleculară, polimolecularitatea, structura chimică etc.

9.3.2.1. *Influenţa masei moleculare asupra spectrului viscoelastic*

În examinarea acestei influenţe se consideră două fracţii monodisperse, minuţios separate din unul şi acelaşi polimer, una avînd lungimea macrolanţului echivalentă cu 1 000 elemente Maxwell, iar cealaltă — cu 3 000 asemenea elemente. În aceşti termeni, este firesc să se presupună că porţiunile celor două spectre, corespunzătoare valorilor mici ale timpului de relaxare t_r, sînt aproape identice şi nu depind de lungimea catenei, deci de masa moleculară. De exemplu, relaxarea unei porţiuni de lanţ formată din 100 de elemente nu va depinde în mod esenţial de dimensiunea globală a macromoleculei din care face parte. Dimpotrivă, un segment format din 900 de elemente se comportă diferit în cazul fracţiei 1 000, faţă de fracţia 3 000; de aceea, pentru valori mari ale timpilor de relaxare t_r, spectrele viscoelastice diferă între ele.

Deci, *fracţiile aparţinînd unuia şi aceluiaşi polimer, dar avînd mase moleculare diferite, trebuie să aibă spectre viscoelastice identice pentru timpi de relaxare t_r mici, după cum spectrele lor viscoelastice trebuie să difere în domeniul valorilor mari ale timpilor de relaxare.* O asemenea diferenţă devine pregnantă în domeniul curgerii vîscoase.

În general, influenţa masei moleculare asupra fluidităţii sistemelor polimere poate fi rezumată prin următoarele constatări:

— deformaţia elastică remanentă, care se efectuează *rapid*, nu depinde de masa moleculară;

— în cazul unei *acţiuni prelungite a forţelor de întindere*, probele cu masa moleculară mare manifestă o elasticitate remanentă mai mare decît cele cu masă moleculară mică;

— probele cu masă moleculară mică manifestă mai evident fenomenul de curgere remanentă decît probele cu masă moleculară mare.

Polimerii amorfi cu grad de polimerizare foarte scăzut sînt, în esenţă, lichide vîscoase şi de aceea, deformaţia unui asemenea polimer, condiţionată

de curgerea vîscoasă, este foarte departe de domeniul elasticității conformaționale. Pe măsură ce se trece spre polimerii cu grad de polimerizare ridicat, elasticitatea conformațională crește aproape proporțional cu gradul de polimerizare, pe cînd fluiditatea scade rapid.

La temperaturi foarte ridicate, sau pentru intervale mari de timp, în cazul polimerilor cu catene principale foarte lungi, curgerea vîscoasă va fi mai proeminentă decît elasticitatea conformațională; acest proces comportă temperaturi cu atît mai ridicate, cu cît gradul de polimerizare este mai înalt.

9.3.2.2. *Influența polidispersiei asupra spectrului viscoelastic*

Distribuția timpilor de relaxare pentru un polimer dat este condiționată de varietatea conformațională a diferitelor *grupuri* de molecule polimere, caracterizate prin aceeași dimensiune; distribuția moleculelor după masa moleculară nu afectează spectrul timpilor de relaxare.

Dacă un polimer monodispers are caracteristic un spectru viscoelastic, cu atît mai mult este de așteptat să aibă un asemenea spectru probele, în cazul unor diferențe ale gradului de polimerizare. Totuși, o asemenea presupunere se dovedește valabilă doar în parte.

O fracție monodispersă de polimer poate fi reprezentată printr-un model Voigt generalizat (fig. 103 *a*), afectat de un *spectru de distribuție al timpilor de întîrziere* $\mathcal{J}(t'_r)$. Acest model poate fi adaptat și unui amestec polidispers de fracții, dovedindu-și utilitatea în explicitarea calitativă a cauzei care face ca polidispersia să nu influențeze decisiv complexitatea spectrului viscoelastic.

Se poate considera, de exemplu, un polimer constituit din două componente A și B, de același fel, dar de mase moleculare diferite M_A și M_B, fiecare din ele fiind reprezentată printr-un model Voigt generalizat, cu funcția sa proprie de distribuție pentru timpii de întîrziere. Cele două modele sînt legate în paralel (fig. 106), obținîndu-se o nouă distribuție a timpilor t'_r.

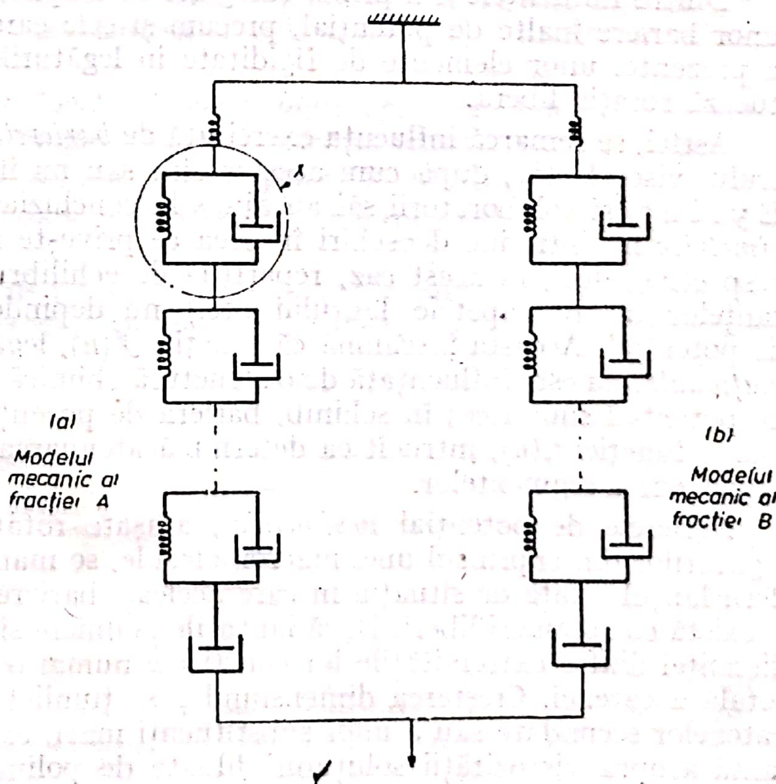


Fig. 106. Modelul mecanic preconizat pentru un amestec de două fracții distincte ale unui polimer liniar amorf.

Raportul dintre „masele" respective ale fiecărui model, luat separat, trebuie să fie egal cu raportul maselor celor două componente. Alfrey a arătat că acest model de ansamblu poate fi oricînd înlocuit cu modelul X, care reprezintă un monomer din fiecare componentă dată (fig. 106).

Așadar, proprietățile viscoelastice ale polimerilor amorfi nu sînt influențate de polidispersia lor, deoarece distribuția timpilor de relaxare t_r nu depinde de gradul de polimerizare, ci de deosebirile dimensionale și conformaționale ale segmentelor considerate.

9.3.2.3. *Influența structurii chimice asupra spectrului viscoelastic*

Structura chimică a polimerului, prin stereochimia unităților monomere ale lanțului macromolecular, influențează primordial spectrul viscoelastic. Din acest punct de vedere, se poate spune că dacă s-ar cunoaște cu precizie rolul fiecăruia din factorii menționați pînă aici, în influențarea comportării mecanice a unui polimer, nu ar fi exclusă producerea acestuia cu o serie de proprietăți viscoelastice preconizate.

În teoria moleculară a deformației viscoelastice intervin auxiliar rezolvării unor asemenea probleme de natură teoretică, funcțiile $\mathcal{J}(n)$, $t_r(n)$ și $\mathcal{J}(t_r)$:

— funcția $\mathcal{J}(n)$ descrie elasticitatea omogenă, aferentă schimbărilor de configurație ale diferitelor segmente de lanț, constituite din n atomi;

— funcția $t_r(n)$ caracterizează dependența timpilor de relaxare de schimbările conformaționale care se produc cu aceleași segmente de macrolanț considerate anterior;

— funcția $\mathcal{J}(t_r)$ descrie întregul spectru viscoelastic, fiind o combinație a celor două funcții $\mathcal{J}(n)$ și $t_r(n)$.

În acest sens se observă că influențele exercitate de structura chimică asupra spectrului viscoelastic al unui polimer sînt de două feluri: influențe datorate elasticității intime a catenelor respective și influențe datorate forțelor intermoleculare, diferențiate la nivelul catenelor.

Dintre influențele din prima categorie se desprind cele datorate existenței unor bariere înalte de potențial, precum și cele care se manifestă ca urmare a prezenței unor elemente de rigiditate în legăturile în jurul cărora se efectuează rotația liberă.

Astfel, se remarcă influența exercitată de *barierele de potențial* asupra spectrului viscoelastic, după cum acestea sînt sau nu în conjunctura legăturilor. Eyring și colaboratorii săi au ajuns la concluzia că barierele de potențial *simetrice* nu introduc deosebiri în ceea ce privește rotația liberă a catenelor respective, deci, în acest caz, repartiția de echilibru a conformațiilor (a distanțelor dintre capetele lanțului etc.) nu depinde de prezența barierelor de potențial. Aceasta înseamnă că funcția $\mathcal{J}(n)$, legată de *elasticitatea conformațională*, nu este influențată de o structură chimică caracterizată prin bariere de potențial simetrice; în schimb, bariera de potențial simetrică mărește valoarea funcției $t_r(n)$, întrucît ea determină atenuarea efectelor mișcării microbrowniene a segmentelor.

Barierele de potențial *nesimetrice*, atașate rotațiilor restrictive în jurul legăturilor din cuprinsul unei macromolecule, se manifestă prin mărirea întinderii lanțului față de situația în care aceleași bariere de potențial nesimetrice coexistă cu rotameri liberi. Dacă lanțurile polimere sînt foarte lungi, creșterea distanței dintre extremitățile lor constituie numai o mică parte din lungimea totală a catenei. Creșterea dimensiunilor secțiunii transversale, prin apariția catenelor secundare sau a unor substituenți mari, exercită o influență importantă asupra viscozității soluțiiolr diluate de polimeri.

În ceea ce privește *influența prezenței elementelor de rigidizare a legăturilor* asupra spectrului viscoelastic, se poate constata, de exemplu, că legăturile duble nu modifică esențial funcția $\mathscr{I}(n)$, dar ele determină o creștere însemnată a funcției $t_r(n)$.

Analiza corelației dintre elasticitatea moleculară și spectrul viscoelastic conduce la următoarele concluzii:

— în cazul rotațiilor frînate, barierele înalte de potențial determină creșterea timpului de relaxare t_r, în condițiile procesului de modificare a formei segmentelor de o anumită dimensiune;

— barierele de potențial simetrice nu influențează în mod vădit funcția $\mathscr{I}(n)$;

— în cazul barierelor de potențial nesimetrice avînd diferite energii de activare, funcția $\mathscr{I}(n)$ este influențată într-o măsură foarte mică;

— atunci cînd barierele de potențial sînt abrupte, prezentînd un singur minim, funcția $\mathscr{I}(n)$ depinde preponderent de elasticitatea macroscopică a sistemului.

În cazul celui de-al doilea grup de influențe, se menționează că valorile *forțelor intermoleculare* depind de doi factori și anume, de polaritatea și de polarizabilitatea fiecărei unități monomere, precum și de unii factori pur geometrici de tipul ordonabilității structurale.

Forțele intercatenare influențează spectrul viscoelastic, determinînd o creștere a timpului de relaxare t_r. Există o strînsă corelație între valoarea forțelor intercatenare (de tip Van der Waals) și prezența barierelor de potențial. Astfel, dacă forțele Van der Waals dintre două segmente de lanț vecine sînt mari, bariera de potențial crește sensibil, așa încît salturile acestora dintr-o groapă de potențial în alta sînt împiedicate. Prin creșterea energiei de activare, viteza de difuzie a segmentelor scade, determinînd, în felul acesta, o creștere a timpului de relaxare t_r caracteristic pentru fiecare proces de deformare conformațională.

Aceste forțe intermoleculare specifice depind, la rîndul lor, atît de geometria moleculei, cît și de polaritatea și polarizabilitatea diferitelor unități monomere ale macrolanțului dat.

H. Marck a măsurat *forțele intermoleculare specifice*, adică forțele care se exercită pe unitatea de lungime (5 Å) a fiecărei catene, pentru o serie de polimeri înalți; rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelul 11.

Marck a obținut aceste date considerînd că macromoleculele sînt compact încolăcite.

Diferențele dintre valorile forțelor de interacțiune, prezentate în tabelul 11, sînt determinate, în primul rînd, de deosebirile dintre polaritatea și polarizabilitatea legăturilor.

Tabelul 11

Polimerul	Legăturile de covalență	Energia de disociere $\times 10^3$ (cal/mol)	Grupe responsabile ale atracției	Forța intermoleculară/5Å (cal/mol)
Polietilena	—C—C—	70—80	(CH_2)	1 000
Poliizobutilena	—C—C—	70—80	(CH_2), (CH_3)	1 200
Cauciucul	—C—C—	70—120	(CH_2), $(CH-CH_3)$	1 300
Celuloza	—C—O—C—	80—90	(OH)—O—	6 200
Poliamidele	—C—N—C—	70—90	(CH_2), C—O—NH, H	5 800

Se ştie că forţele intermoleculare sînt relativ mici în catena unei hidrocarburi saturate, deşi prezenţa grupelor polare duce la creşterea lor.

Polimerii înalţi, caracterizaţi prin forţe mari de înlănţuire configuraţională, în stare amorfă, prezintă valori ridicate ale timpului de relaxare t_r în cazul diferitelor configuraţii, în comparaţie cu polimerii caracterizaţi de interacţiuni slabe. Marck a relevat tendinţa de cristalizare a polimerilor atunci cînd au un coeficient de împachetare ridicat; tendinţa de cristalizare depinde însă şi de o serie de factori geometrici.

Printre factorii geometrici care influenţează timpul de relaxare t_r se numără *densitatea* şi *regularitatea structurală*. Densitatea catenelor scade în prezenţa grupelor rigide ale substituenţilor mari (de exemplu, fenilul), legate solidar de catenă. În aceste condiţii, scăderea numărului de atomi ce revin unităţii de lungime din lanţ determină o creştere a elasticităţii de conformaţie, reprezentată prin funcţia $\mathcal{J}(n)$. În acelaşi timp, creşte şi timpul de relaxare t_r,deci funcţia $t_r(n)$, întrucît segmentele de lanţ, sărind în groapa de potenţial, trag după ele şi grupările substituente.

Prezenţa grupelor atomice relativ voluminoase deregleazä regularitatea structurii moleculare. Astfel, prezenţa radicalilor fenilici în polistiren imprimă conformaţiei catenei un caracter rectiliniu şi în consecinţă, lanţurile de polistiren nu se pot împacheta compact, ca în cazul absenţei substituenţilor mari. Datorită faptului că unele părţi ale catenelor principale sînt menţinute de către radicalii laterali la o oarecare distanţă unele faţă de altele, forţele intermoleculare nu se pot echilibra complet şi în consecinţă, polimerul amorf este într-o relativă stare de tensiune. În acest caz, interacţiunea moleculară reală este ceva mai mică decît cea calculată în ipoteza împachetării compacte a moleculelor.

În concluzie: structura chimică influenţează spectrul viscoelastic al polimerilor amorfi liniari, în primul rînd, prin funcţia $t_r(n)$ şi nu prin funcţia omogenă $\mathcal{J}(n)$. Practic, acest fapt permite să se aprecieze, în linii mari, influenţa structurii chimice asupra temperaturii de vitrifiere T_v; se constată că T_v depinde foarte mult de structura chimică şi mai puţin de gradul de polimerizare.

Polimerii simpli de tipul hidrocarburilor alifatice şi cauciucul, prezentînd forţe de interacţiune destul de mici, se caracterizează prin valori reduse ale timpului de relaxare t_r şi ale temperaturii de vitrifiere T_v; dimpotrivă, prin introducerea unor substituenţi apolari, chiar şi într-o moleculă polară, se ajunge la reducerea temperaturii de înmuiere, deoarece catenele hidrocarburilor apolare neutralizează acţiunea radicalilor polari; dealtfel, aşa se explică rolul de plastifiant sau de lubrifiant al inserţiilor apolare.

Capitolul X

REOLOGIA POLIMERILOR ÎN STARE TOPITĂ

10.1. Generalități

Rășinile termoplastice și o parte din rășinile termostabile se află, în timpul proceselor de prelucrare tehnologică, în stare înmuiată sau topită, constituind sisteme autentice, capabile de curgere și formare. Cunoașterea și caracterizarea proprietăților polimerilor în asemenea împrejurări este de o importanță deosebită pentru aplicarea și optimizarea unor procedee tehnologice, cum sînt: extruderea, vălțuirea, calandrarea etc.

Conceptul de curgere a unei „topituri" poate fi considerat aplicabil riguros doar polimerilor semicristalini. Înmuierea și topirea regiunilor cristaline din acești polimeri se efectuează într-un interval fix de temperatură (temperatură de topire), peste care comportarea polimerilor respectivi prezintă caractere fluide prioritare. Ținînd seama însă de faptul că polimerii liniari amorfi, deasupra temperaturii de vitrifiere T_v, se înmoaie, fiind capabili de curgere la fel ca și polimerii semicristalini topiți, concluziile privind *curgerea* și *viscozitatea topiturilor* pot fi extinse la nivelul tuturor materialelor polimere, aflate în stări similare fluidelor viscoelastice.

Curgerea topiturii de polimer nu are un caracter pur vîscos. Răspunsul materialelor aflate într-o asemenea stare, la o tensiune impusă, reunește caractere atît vîscoase, cît și elastice, cînd masa moleculară depășește o anumită valoare; practic, devine totuși convenabilă separarea proprietăților vîscoase de cele elastice în studiile de reologia topiturilor. Acest lucru este posibil atît teoretic, cît și experimental, încît în cele ce urmează, se va ține seama îndeosebi de *atributele vîscoase ale curgerii topiturilor de polimeri:* se impun însă unele considerații asupra celor două tipuri de metode experimentale, care corelează corespunzător proprietățile lor elastice și vîscoase.

În acest context intervine definitoriu, ca parametru fundamental, *viscozitatea polimerilor în stare topită*, care joacă un rol important în procesele de prelucrare și de manufacturare a polimerilor. Cunoașterea acestui parametru prezintă interes din punct de vedere fenomenologic, prin natura sa moleculară.

Studiul sistematic al viscozității topiturilor vizează, pe de o parte, metodele experimentale de măsurare ale acesteia, iar pe de alta, stabilirea interdependențelor unor variabile remarcabile ca: temperatura, presiunea, viteza de curgere, masa moleculară și structura polimerului.

Viscozitatea topiturilor de polimeri, indisolubil legată de structura lor moleculară, ilustrează caracteristic o serie de dependențe în care intervin parametri aferenți distribuției maselor moleculare, ramificării și structurii chimice. Cunoașterea și explicarea modului în care acești parametri influențează viscozitatea polimerilor în stare topită oferă un mijloc eficient de caracterizare a structurii polimerilor.

10.2. Reometria topiturilor de polimeri

Majoritatea tehnicilor de măsurare a viscozității topiturilor de polimeri reprezintă adaptări, în diferite forme, ale metodelor viscozimetrice folosite pentru alte substanțe și care au fost prezentate, în parte, în capitolul VIII. Metodele generale cel mai des folosite sînt: *extruderea capilară* și *viscozimetria de rotație*.

10.2.1. Tehnici de extrudere capilară

În *reometria extruderii capilare*, substanța de lucru este împinsă dintr-un rezervor în interiorul unui capilar, prin mijloace mecanice sau pneumatice. Sistemul este menținut în condiții izoterme cu ajutorul unor tehnici de control electric a temperaturii, sau al unor dispozitive cu control, bazate pe circulația apei.

În regim staționar de curgere și în condiții izoterme, forța de rezistență vîscoasă, inerentă deplasării coloanei de fluid în capilar, este egală cu forța aplicată, determinantă pentru deplasarea coloanei respective în direcția de curgere. Astfel:

$$\tau = r \cdot \Delta P/2L \tag{419}$$

unde r și L sînt respectiv, raza și lungimea coloanei, iar ΔP — diferența presiunilor de la capetele capilarului. Se apreciază că tensiunea de forfecare este egală cu zero pe axul capilarului și crește, atingînd o valoare maximă lîngă perete. Această valoare maximă este folosită în general, pentru a caracteriza tensiunea de forfecare în curgerea capilară:

$$\tau_0 = R \cdot \Delta P/2L, \tag{420}$$

R fiind raza capilarului.

Ecuația (420) se aplică atît pentru fluidul newtonian, cît și pentru cel nenewtonian, atît timp cît ΔP reprezintă diferența reală dintre presiunile de la capetele capilarului. În reometria capilară proprie topiturilor de polimeri, se ține seama de existența unui curent de curgere la ieșirea în atmosferă, iar presiunea statică de împingere în rezervor se identifică cu ΔP. De aceea pentru calculul valorii reale a tensiunii de forfecare lîngă peretele capilarului (în particular, atunci cînd raportul R/L este mic) trebuie să se țină seama de „efectele de capăt" (terminale), care presupun deformații elastice și vîscoase, la intrarea și la ieșirea din capilar.

În curgerea capilară, viteza de forfecare variază , asemenea tensiunii de forfecare, de la zero (pe axa capilarului) pînă la o valoare maximă (lîngă peretele capilarului). Deoarece calculul viscozității necesită tensiuni și deformații de forfecare luate în același punct, se obișnuiește să se calculeze viteza de forfecare lîngă perete. Această mărime depinde totuși de natura distribuției radiale a vitezei, fiind diferită după cum fluidul este newtonian sau nenewtonian. Viteza de deformație lîngă perete, în cazul unui fluid newtonian, este exprimată prin ecuația:

$$\dot{\gamma}_p = 4Q/\pi R^3, \tag{421}$$

unde Q reprezintă debitul (sau viteza de curgere volumică).

O expresie mai generală pentru un fluid nenewtonian, și care se reduce la ecuația (421) în cazul newtonian, a fost obținută de către R a b i n o w i t s c h [86], K r i e g e r și M a r o n [87]:

$$\dot{\gamma}_{rp} = 3/4\,\dot{\gamma}_p + 1/4\,\dot{\gamma}_p(\mathrm{d}\log\dot{\gamma}_p/\mathrm{d}\log\ \tau_{rp}) \tag{422}$$

unde $\dot{\gamma}_{rp}$ este viteza „reală" de forfecare lîngă perete, iar τ_{rp} — tensiunea „reală" de forfecare lîngă perete.

Introducînd noțiunea de *indice al comportării la curgere* sau *indice de curgere*, n, ca o măsură a deviației unei topituri de polimer de la comportarea newtoniană, și exprimat prin relația

$$n = \frac{\mathrm{d}\log\tau}{\mathrm{d}\log\dot{\gamma}}, \tag{423}$$

se observă că acesta corespunde inversei cantității dintre paranteze în ecuația (422). În acest caz, ecuația (422) poate fi transcrisă sub forma:

$$\dot{\gamma}_{rp} = \left(\frac{3n+1}{4n}\right)\cdot\dot{\gamma}_p. \tag{424}$$

Cantitatea $\frac{3n+1}{4n}$ reprezintă așa-numita *corecție a lui Rabinowitsch* pentru comportarea nenewtoniană, ea fiind egală cu unitatea în cazul fluidelor newtoniene, cînd $n = 1$.

Dintre reometrele de extrudere capilară de frecventă utilitate se disting: *reometrul de extrudere capilară* MCER [88], reprezentat în figura 107 și *reometrul cu ghidare pe bază de gaz* CIL [89].

Reometrul MCER constă, în principal, dintr-un rezervor cilindric terminat la partea inferioară cu un tub capilar. Polimerul în stare topită din rezervor este ghidat prin capilar, la o serie de viteze fixe, cu ajutorul unui plonjor cuplat la partea superioară cu un instrument de testare universal (*Instron Universal Tester*); vitezele fixate și diametrele capilarelor concură la determinarea vitezei de forfecare, conform ecuației (421). Forțele corespunzătoare diverselor căderi de presiune prin capilar, la diferite viteze, se măsoară cu ajutorul unei celule de încărcare prin compresiune; tensiunea de forfecare se calculează după formula (420).

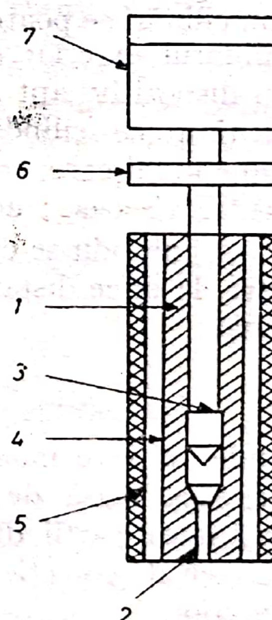


Fig. 107. Schiță de principiu a reometrului de extrudere capilară: 1 — *rezervor cilindric*; 2 — *capilar*; 3 — *plonjor*; 4 — *manta de termostatare*; 5 — *încălzitor electric*; 6 — *instrument de testare*; 7 — *celulă de încărcare prin compresiune*.

Reometrul CIL constă de asemenea dintr-un rezervor cilindric și dintr-un capilar; în acest caz însă, polimerul este împins în capilar cu ajutorul unui gaz sub diferite presiuni.

În general, aceste instrumente sînt folosite în domeniul vitezelor de forfecare mijlocii și mari ($0{,}1 - 10^4 s^{-1}$). Pentru viteze de forfecare mai mici, cel puțin în cazul topiturilor de polimeri de viscozitate ridicată, se folosesc dispozitive rotaționale.

10.2.2. Metode de rotație

Gama *reometrelor de rotație*, denumite astfel deoarece presupun forfecarea unei probe între două suprafețe aflate în mișcare de rotație una față de alta, este relativ diversificată constructiv. Cele mai răspîndite sînt *reometrele cu cilindri concentrici* (fig. 108) și *reometrele de tip con-placă* (fig. 109).

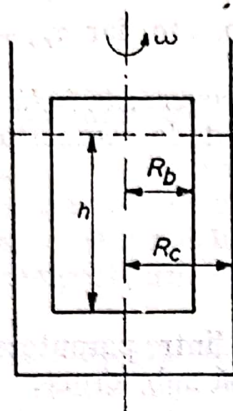


Fig. 108. Reprezentarea schematică a reometrului cu cilindri concentrici.

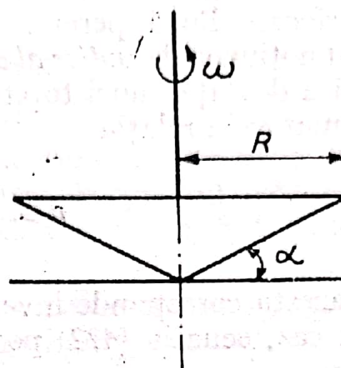


Fig. 109. Elementele constructive ale reometrului de tip con-placă.

Dispozitivul cu cilindri coaxiali constă dintr-o cameră cilindrică termostatată, în care se află un al doilea cilindru, astfel încît în spațiul foarte îngust dintre ei să se poată introduce proba de studiu. Rotirea unuia din cilindri se poate efectua cu o serie de viteze constante; în mod obișnuit, cilindrul exterior este elementul imobil, pe cînd cel interior, conectat la un dispozitiv apt să indice și cuplul de rotație, se mișcă controlat. Astfel, în timp ce cilindrul interior este rotit cu o viteză constantă, proba se pune în mișcare, transmițînd cilindrului exterior un cuplu, ca urmare a rezistenței vîscoase; acest cuplu este proporțional cu tensiunea de forfecare.

Admițîndu-se că lîngă perete nu se produc alunecări, tensiunea de forfecare, la orice distanță pe rază față de axa de rotație, se exprimă prin formula:

$$\tau = \mathcal{M}/2\pi r^2(h - h_0)\,; \quad R_b \leqslant r \leqslant R_c, \tag{425}$$

unde $\mathcal{M}$ este momentul cuplului de torsiune, considerat constant pentru întreaga masă de formă tubulară a probei dintre cilindri; h reprezintă înălțimea părții din cilindrul interior cuprins de probă, h_0 constituie un termen de corecție, iar R_b și R_c sînt razele cilindrilor interior și respectiv, exterior.

Deoarece $\mathcal{M}$ este constant, raportul tensiunilor de forfecare corespunzătoare celor două limite este dat de relația:

$$\frac{\tau_b}{\tau_c} = \frac{R_c^2}{R_b^2}. \tag{426}$$

Viteza de forfecare variază și ea de la o limită la cealaltă, în funcție de caracterul comportării fluidului (de exemplu, newtonian). Viteza de

forfecare, pentru un fluid newtonian, la o distanță radială r ($R_b \leqslant r \leqslant R_c$), se exprimă prin ecuația:

$$\dot{\gamma}_r = (2\omega/r^2) \cdot R_b^2 \cdot R_c^2/(R_c^2 - R_b^2), \tag{427}$$

unde ω este viteza unghiulară a elementului de ghidare.

Trebuie menționat că există și unele dezavantaje care limitează folosirea acestui tip de aparat în cazul topiturilor vîscoase de polimeri. Dintre acestea, cea mai restrictivă este dificultatea legată de calculul corect al vitezei de forfecare, cauzată chiar de variația acesteia în spațiul dintre cei doi cilindri. Cel mai mare dezavantaj îl constituie însă tendința fluidului de a ieși în afara spațiului inelar dintre cei doi cilindri, atunci cînd vitezele de forfecare sînt relativ mari; acest fenomen, cunoscut sub numele de *efect Weissenberg*, este o consecință a generării unor tensiuni normale în fluid.

Un exemplu de realizare practică a aparatului de tip con-placă îl constituie reogoniometrul Weissenberg [90, 91]. În acest caz, proba este plasată în spațiul dintre suprafața conică în rotație și placa orizontală fixă. Unghiul mic al conului ($\alpha \lesssim 4°$) se definește ca unghiul exclus, sau unghiul dintre suprafața conică și suprafața plană a plăcii de bază. În configurația reogoniometrului Weissenberg, placa de bază (sub forma unui trunchi de con) este antrenată cu diferite viteze de rotație constante. Se presupune că nu există lunecare între polimer și suprafețele instrumentului. Tensiunea de forfecare în probă, la o anumită viteză de deformare, este dată de ecuația:

$$\tau = 3\mathcal{M}/2\pi R^3, \tag{428}$$

unde R este raza conului, iar $\mathcal{M}$ — cuplul de torsiune provocat de rezistența vîscoasă pe care proba o opune mișcării plăcii de bază.

Ca o consecință a creșterii spațiului inelar dintre con și placă, propriu configurației conice, viteza de forfecare devine constantă pe întreaga probă, fiind dată (pentru unghiuri conice mici), la fiecare viteză ω, de relația:

$$\dot{\gamma} = \omega/\alpha. \tag{429}$$

Invarianța vitezei de forfecare pe întreaga probă constituie avantajul principal al reometrului de tip con-placă.

10.3. Proprietăți reonome relevate în studiul experimental al topiturilor de polimeri

Rolul important pe care îl are viscozitatea topiturilor de polimeri în producerea și prelucrarea materialelor polimere explică acumularea unei mari cantități de date experimentale, referitoare la diverse tipuri de polimeri. Astfel, în literatura de profil sînt cuprinse ample și interesante informații privind topiturile unor polimeri, ca polistirenul, cauciucul nevulcanizat, poliizobutilena, sau polietilena. De asemenea, sînt bine ilustrate în sursele de specialitate comportările, din acest punct de vedere, ale nylonului de diverse specii, ale esterilor poliacrilici, policlorurii de vinil etc.

Un interes deosebit suscită rezultatele experimentale privind dependența viscozității topiturilor de particularitățile structural-conformaționale, în anumite condiții de temperatură și de presiune. Este important de arătat, din punct de vedere practic, că aspectul fizic al unui polimer de extrudere depinde

atît de proprietățile polimerului, cît și de condițiile extruderii. Această comportare la extrudere, care se pare că își are originea mai degrabă în elasticitatea topiturii decît în viscozitatea ei, joacă un rol important în adaptarea unor rășini anumitor scopuri practice.

10.3.1. Dependența viscozității polimerilor în stare topită de masa moleculară

Dependența viscozității newtoniene limită, de masa moleculară, a fost amănunțit investigată în diversele cazuri semnificative a numeroase sisteme polimere. Fox, Gratch și Loshaek [92], procedînd la o analiză de ansamblu a rezultatelor diferitelor studii efectuate pînă în anul 1955, au ajuns la concluzia că datele viscozimetrice privind diverși polimeri liniari, cu macrolanțuri mai lungi decît o anumită valoare critică Z_c, verifică satisfăcător relația empirică:

$$\log \eta = 3{,}4 \cdot \log Z_w + K; \quad Z_w > Z_c, \tag{430}$$

unde Z_w reprezintă parametrul lungimii medii masice de lanț, exprimată prin numărul de atomi din catena principală, și proporțional cu $\langle M_w \rangle$; K este o mărime dependentă de temperatură.

Lungimea de lanț Z_c, postulată ca avînd valoare critică pentru lanțurile statistic contorsionate și întrepătrunse, reprezintă un punct similar pe diagramele de tip $\log \eta = f(\log Z_w)$. Pentru lungimi de lanț mai mici decît Z_c, se remarcă dependența strînsă a viscozității newtoniene de Z_w. Rezultatele experimentale confirmă faptul că deasupra lungimii critice de lanț Z_c (sau M_c), relația empirică (430), indicînd o pantă egală cu 3,4 sau 3,5, redă corect dependența viscozității newtoniene limită (corespunzătoare unei viteze de forfecare nule) a polimerilor liniari, de masa moleculară, sau de lungimea de lanț.

Evoluția viscozității newtoniene limită pentru lungimi de lanț $Z < Z_c$ este mult mai complicată. Caracterul complex al acestei evoluții decurge primordial din dependența mărimii K de lungimea de lanț (dependența volumului liber de lungimea lanțului), pentru catenele scurte. S-a stabilit totuși că, în general, viscozitatea newtoniană este proporțională cu masa moleculară, sau cu lungimea de lanț.

Dependența generală a viscozității newtoniene limită de structura moleculară, în cazul polimerilor liniari, este sintetizată în următoarea ecuație:

$$\eta = \frac{N_A}{6} \cdot \left[\left(\frac{\langle s_0^2 \rangle}{M} \right) \cdot \frac{Z_c}{v} \right] \cdot \left(\frac{Z_w}{Z_c} \right)^{\alpha} \cdot \xi, \tag{431}$$

unde $\alpha = 3{,}4$, iar $\xi = f(T)$ pentru $Z_w > Z_c$; $\alpha = 1{,}0$ și $\xi = f(T, Z_n)$ pentru $Z_w < Z_c$. În această ecuație, $\langle s_0^2 \rangle$ este raza pătratică medie de girație (neperturbată), v reprezintă volumul specific, ξ constituie un coeficient de frecare pentru atomii din lanț, iar Z_n exprimă lungimea medie numerică de lanț (N_A — numărul lui Avogadro).

Studiul dependenței viscozității topiturilor, atît de masa moleculară, cît și de distribuția după masele moleculare, în regiunea curgerii nenewtoniene este mai puțin elaborat. Observații de natură pur empirică au condus la concluzia că pentru un polimer dat, pe măsură ce masa moleculară crește, viteza de forfecare corespunzătoare curgerii nenewtoniene scade. Tot pe baza

unor observaţii empirice, se poate presupune că lărgirea distribuţiei după masele moleculare duce la o creştere a „sensibilităţii" la forfecare [93]; cu alte cuvinte, pentru o viteză de forfecare dată, cu cît distribuţia este mai largă, cu atît comportarea va avea un caracter mai pronunţat nenewtonian, iar indicele de curgere n va fi mai mic.

Discuţia referitoare la dependenţa viscozităţii de lungimea de lanţ, în domeniul curgerii nenewtoniene, poate fi extinsă prin determinarea pantelor curbelor $\log \eta = f(\log Z_w)$ la diferite viteze de forfecare şi prin studierea influenţei vitezei de forfecare asupra lungimii critice de lanţ. Cele trei tipuri de comportare pendinte de masa moleculară, aşa cum au fost postulate pe baza datelor experimentale, pentru diferite sisteme polimere, sînt reprezentate în figura 110.

Tipul *I* de comportare, remarcat iniţial de Bagley şi West, şi apoi de Porter şi Johnson [94], consideră drept efect net al creşterii vitezei de forfecare în regiunea curgerii nenewtoniene, reducerea pantei curbei $\log \eta = f(\log M)$, pentru valori $M > M_c$ (fig. 110-*I*).

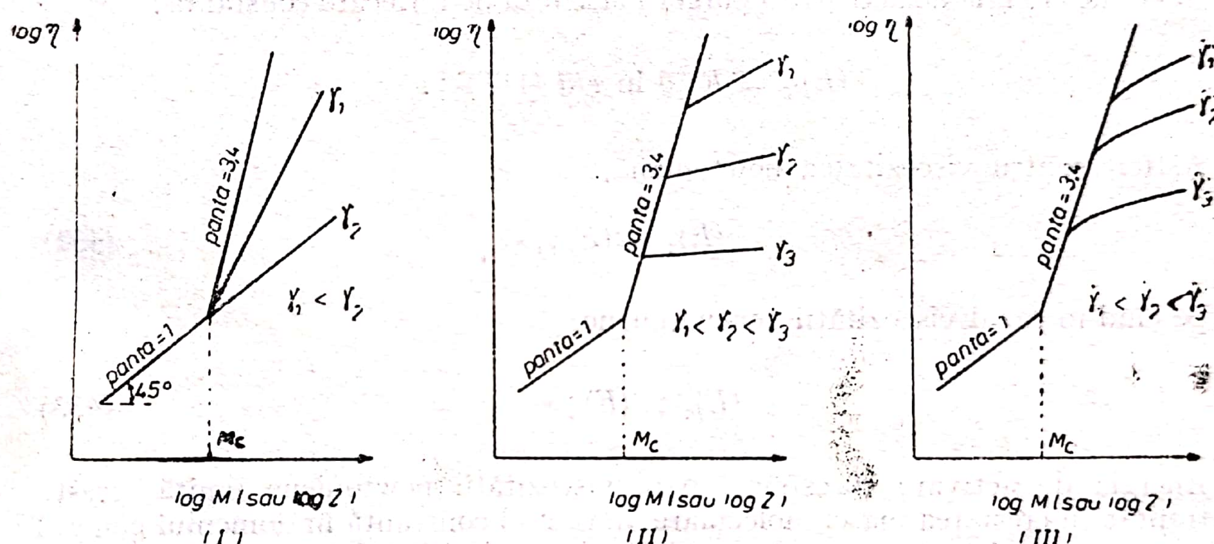


Fig. 110. Dependenţa $\log \eta = f(\log M)$ în cazul viscozităţii newtoniene limită şi al unor variante indicînd abaterea de la comportarea newtoniană, la viteze mari de forfecare.

În tipul *II* de comportare, propus de Schreiber, Bagley şi West [95], redat în figura 110-*II*, viteza de forfecare corespunzătoare curgerii nenewtoniene scade odată cu creşterea masei moleculare, conform datelor empirice remarcate mai înainte. Ca şi tipul *I*, tipul *II* indică o descreştere a pantei curbelor $\log \eta = f(\log M)$, pe măsură ce viteza de forfecare creşte, în domeniul nenewtonian.

Recent, Collins şi Bauer [96], reexaminînd o parte din aceste date, au propus tipul *III* de comportare, indicat în figura 110-*III*, care reţine, în principal, trăsăturile esenţiale ale modelului propus de Schreiber şi colaboratorii, punîndu-l însă în acord cu o serie de rezultate experimentale menţionate de Porter şi Johnson.

Din această sumară discuţie se poate trage concluzia că în ansamblu, modul în care viscozitatea topiturii de polimeri evoluează de la forma newtoniană la cea nenewtoniană, ca funcţie de masa moleculară şi de întrepătrunderea macrolanţurilor, nu este încă suficient aprofundat.

10.3.2. Dependența de temperatură

Numeroase fapte experimentale demonstrează că viscozitatea majorității polimerilor în stare topită, la temperaturi mult mai ridicate decît temperatura lor de tranziție în stare vitroasă, depinde exponențial de temperatura absolută, după o ecuație de tipul celei stabilite de către A r r h e n i u s (312). Atît energia de activare a curgerii vîscoase E_a, cît și funcția de frecvență A, care intervin într-o asemenea relație, comportă determinări experimentale pentru fiecare sistem polimer investigat. Mărimile E_a și A diferă de la un polimer la altul, iar A depinde fie de viteza de forfecare, fie de tensiunea de forfecare. Se arată [97] că în domeniul curgerii nenewtoniene, energia de activare corespunzătoare, la tensiune constantă

$$(E)_\tau = R \cdot [\partial \ln \eta / \partial (1/T)]_\tau$$

diferă de energia de activare a curgerii la viteză de forfecare constantă:

$$(E)_{\dot\gamma} = R\, [\partial \ln \eta / \partial\, (1/T)]_{\dot\gamma}.$$

Astfel, pentru viscozitatea newtoniană,

$$(E)_\tau = (E)_{\dot\gamma}, \qquad (432)$$

pe cînd în cazul viscozității nenewtoniene,

$$(E)_\tau > (E)_{\dot\gamma}. \qquad (433)$$

Energia de activare corespunzătoare viscozității newtoniene limită crește treptat cu creșterea masei moleculare, devenind constantă în domeniul general al maselor moleculare, sau al lungimilor de lanț critice. În domeniul nenewtonian, $(E)_{\dot\gamma}$ scade rapid la creșterea vitezei, sau a tensiunii de forfecare, în timp ce $(E)_\tau$ rămîne constantă, sau scade foarte ușor.

Pentru alți polimeri, în particular, pentru cei amorfi, măsurătorile de viscozitate $\eta(T)$ efectuate în apropierea temperaturii de vitrifiere evidențiază o variație a energiei de activare E_a, chiar și într-un domeniu îngust de temperatură. Pentru astfel de sisteme, ecuația (312) se dovedește a fi neadecvată descrierii dependenței viscozitate-temperatură. Folosind variabilele reduse pentru raportul viscozităților corespunzătoare temperaturii T și respectiv, unei temperaturi de referință T_s, W i l l i a m s [98] și W i l l i a m s, L a n d e l și F e r r y [99] au arătat că la o temperatură de referință judicios aleasă, datele de viscozitate redusă pentru mulți polimeri, sau soluții polimere și alte sisteme de formare pot fi exprimate în baza ecuației universal valabile:

$$a_T = \eta \cdot T_s \cdot \rho_s / \eta_s \cdot T \cdot \rho \cong \eta/\eta_s, \qquad (43$$

care definește *variabila redusă* a_T și în care η, ρ, η_s și ρ_s sînt viscozitatea și densitatea corespunzătoare temperaturii T și respectiv, temperaturii de referință T_s. În aceste condiții, ecuația WLF se poate exprima sub forma:

$$\log a_T = \log \eta/\eta_s = \frac{-8{,}86 \cdot (T - T_s),}{(101{,}6 + T - T_s)}, \qquad (435)$$

fiind aplicabilă într-un interval de temperatură de aproximativ $T_s \pm 50°$. S-a mai stabilit astfel că în limitele largi ale determinării temperaturii de vitrifiere T_v, $T_s = T_v + 50°$; ca urmare, ecuația (435) poate fi exprimată în funcție de proprietățile de bază ale materialului (T_v), sub forma:

$$\log \eta/(\eta)_{T_v} = \frac{-17{,}44 \cdot (T - T_v),}{(51{,}6 + T - T_v)}, \qquad (436)$$

aplicabilă într-un domeniu de temperaturi cuprinse aproximativ între T_v și $T_v + 100°$; în această ecuație, $(\eta)_{T_v}$ este viscozitatea lichidului la T_v.

Valorile temperaturii T_s au fost tabelate pentru un mare număr de polimeri [92].

Bibliografie

[1] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Ed. 2, cap. 4, John Wiley a. Sons, New York, 1956.
[2] T. Alfrey, Jr. *Mechanical Behavior of High Polymers*. Inter. Sci. Publish., New York, 1948.
[3] A. V. Tobolsky. *Properties and Structure of Polymers*. John Wiley and Sons, New York, 1960.
[4] R. Buvet. *Théorie de la viscoélasticité linéaire*. Cap. IV în *Chimie macromoléculaire*, vol. I, coordonată de G. Champetier, Edit. Harmann, Paris, 1970.
[5] E. C. Bingham. *Fluidity and Plasticity*. New York, 1922.
[6] R. S. Lenk. *Plastics Rheology*. Maclaren, London, 1968.
[7] R. Houwink. *Elasticity, Plasticity and the Structure of Matter*. London, 1937.
[8] A. Tager. *Physical Chemistry of Polymers*. Mir Publish., Moscow, 1972.
[9] L. Ionescu, I. C. Petrea. Bul. Univ. din Brașov, **C**, vol. XVI, 133, 1974.
[10] H. Freundlich. *Thixotropy*. Paris, 1935.
[11] J. C. Maxwell. Phil. Trans. Roy. Soc. (London), **157**, 52, 1867; Scientific Papers, **2**, 26, Cambridge University Press, 1890.
[12] T. Alfrey, Jr., E. F. Gurnee. *Dynamics of Viscoelastic Behavior*. Cap. 11, edit. F. R. Eirich, vol. I, 1956.
[13] A. V. Tobolsky. *Stress Relaxation of the Viscoelastic Properties of Polymers*. Cap. 2, edit. F. R. Eirich, vol. II, 1958.
[14] H. Eyring. J. Chem. Phys., **4**, 283, 1936.
[15] Ia. I. Frenkel. *Kineticeskaia teoria jidkostei*. Izd-vo Akad. Nauk S.S.S.R., 1945.
[16] A. I. Bacinski. *Untersuchungen über die innere Reibung der Flüssigkeiten*. Part. I, Zs. f. Phys. Chem., **84**, 643, 1913; *Das Gesetz der Viscösität der Flüssigkeiten*, Phys. Zs. **13**, 1157, 1912.
[17] M. L. Huggins. J. Phys. Chem., **46**, 151, 1942; Ann. N. Y. Acad. Sci., **41**, 1, 1942; J. Am. Chem. Soc., **64**, 1712, 1942.
[18] P. J. Flory. J. Chem. Phys., **10**, 51, 1942.
[19] P. J. Flory, W. R. Krigbaum. J. Chem. Phys., **17**, 1347, 1949.
[20] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
[21] I. C. Petrea. *Termodinamica statistică a macromoleculelor*. E. D. P., 1953.
[22] S. E. Bresler, B. L. Erusalinskii. *Fizika i himiia makromolekul*. Moskva, 1965.
[23] I. Prigogine. *The Molecular Theory of Solutions*. North Holland Publish. Company, Amsterdam, 1957.
[24] E. Fermi. *Termodinamica*. Edit. științifică, București, 1969.
[25] I. Prigogine, E. Defay. *Thermodinamique chimique*. Paris, Dunod, 1950.
[26] C. Strazielle, H. Benoît. Macromolecules, **8**, 203, 1975.
[27] P. J. Flory, T. G. Fox. J. Polym. Sci., **5**, 745, 1950.
28] B. H. Zimm, W. A. Stockmayer, Fixman. J. Chem. Phys., **21**, 1716, 1963.

[29] E. T. Severs. *Rheology of Polymers.* Reinhold Publish. Corporation, New York, 1962.
[30] E. Kraemer, F. van Natta, J. Phys. Chem., **36**, 3175, 1932.
[31] I. C. Petrea, L. M. Ionescu, C. Stănescu. *Fizica polimerilor. Relații între structură și proprietăți.* Lucrări de laborator (I), Centrul de multiplicare al Universității din București, 1972.
[32] F. W. Billmeyer, Jr. *Textbook of Polymer Science.* Intersci. Publish, New York, 1962.
[33] J. B. Kinsinger. *Viscometry.* În: *Enciclopedia of Polymer Science and Technology,* vol. 14.
[34] R. M. Eigner. *The Native, Denatured and Renatured States of Desoxyribonucleic Acids.* Thesis, Harvard, 1956.
[35] P. Gramain, R. Libeyere. J. Appl. Polymer Sci., **14**, 383, 1970.
[36] M. Solomon. *Viscozimetrie și elemente de teoria viscozității.* Edit. tehnică, București, 1958.
[37] H. Mark, *Der feste Körper.* S. 103, Leipzig, 1938.
[38] S. R. Rafikov, S. A. Pavlova, I. I. Tverdohlebova. *Metodî opredeleniia molekuliarnîh vesov i polidispersnosti vîsokomolekuliarnîh soedinenii.* Izd-vo Akad. Nauk. S.S.S.R., Moskva, 1963.
[39] P. J. Flory. J. Chem. Phys., **12**, 425, 1944.
[40] I. C. Petrea. *Structura polimerilor.* E.D.P., București, 1971.
[41] V. N. Tzvetkov, V. E. Eskin, S. I. Frenkel. *Struktura makromolekul v rastvorah.* Izd-vo Nauka, Moskva, 1964.
[42] A. Rudin, H. K. Johnston. J. Polym. Sci., **B**, Polymer Letters, **1**, vol. 9, 55, 1971.
[43] M. Huggins. J. Am. Chem., **64**, 2716, 1942.
[44] S. A. Glikman. *Vvedenie v fiziceskuiu himiiu vîsokopolimerov.* Izd-vo Saratovskovo Universiteta, 1956.
[45] F. Eirich, J. Riseman. J. Polym. Sci., **4**, 417, 1949.
[46] A. Peterlin. *Viscosität.* Cap. V în cartea lui Stuarts *Das Makromolekül in Lösungen,* Springer Verlag, Berlin-Göttingen, p. 280—332, 1953.
[47] H. Morawetz. *Macromolecules in Solution.* Intersci. Publish., New York, London, Sydney, 1966.
[48] H. Morawetz. *Industrie chimique belge.* Vol. 19, 607, 1954.
[49] J. M. Evans. *Manipulation of Light Scattering Data.* În: *Light Scattering from Polymer Solutions.* Edit. M. B. Huglin, Academic Press, London and New York, 1972.
[50] C. Loucheux, G. Weill, H. Benoît. Journal de chimie physique, p. 540, 1958.
[51] H. Benoît, C. Picot. Pure and Applied Chemistry, **12**, 545, 1966.
[52] J. P. Cotton. *Application de la diffusion des neutrons aux petits angles à l'étude des polymères.* Cap. V, în: *Introduction à la spectrométrie neutronique.* Curs predat la C.E.N.—Saclay, Septembre-Octobre, 1974.
[53] H. Benoît, D. Decker, J. S. Higgins, C. Picot, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, R. Ober. Nature Phys. Sci., vol. 245, **140**, 13, 1973.
[54] M. Daoud, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoît, R. Duplessix, C. Picot, P. G. de Gennes. Macromolecules, **8**, 804, 1975.
[55] J. P. Cotton, D. Decker, H. Benoît, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. de Cloiseaux. Macromolecules, **7**, 863, 1974.
[56] L. M. Ionescu. *Etude conformationnelle des copolymères biséquencés polystirène-polyisoprène par diffraction des rayons X et diffusion des neutrons aux petits angles.* Teză, Universitatea L. Pasteur — Strasbourg, 1976.
[57] P. J. Flory. Journ. Chem. Phys., **17**, 303, 1949; T. G. Fox, Jr., P. J. Flory. Journ. Phys. Chem., **53**, 197, 1949.

[58] P. J. Flory. *Statistical Mechanics of Chain Molecules.* Intersci. Publish., New York — London—Sydney—Toronto, 1969.
[59] D. McIntyre, A. Wims, L. C. Williams, L. Mandelkern. Journ. Phys. Chem., **66**, 1932, 1962.
[60] G. C. Berry. Journ. Chem. Phys., **46**, 1338, 1967.
[61] C. W. Pyun, M. Fixman. Journ. Chem. Phys., **44**, 2107, 1966.
[62] A. A. Tager. Rheol. Acta, **13**, 323, 1974.
[63] W. R. Krigbaum. J. Polym. Sci., **28**, 213, 1958.
[64] T. Alfrey Jr., A. I. Goldberg, J. A. Price. J. Coloid. Sci., vol. **5**, 251, 1950.
[65] S. R. Palit, P. Colombo, H. F. Mark. J. Polym. Sci., **6**, nr. 3, 295, 1951.
[66] G. Delmas, D. Patterson. Polymer, **7**, 513, 1966.
[67] M. Girolamo, J. R. Urwin. Eur. Polym. J., **7**, 693, 1971.
[68] A. Dondos, P. Rempp, H. Benoît. Polymer., **13**, 97, 1972.
[69] M. Girolamo, J. R. Urwin. Aust. J. Chem., **24**, 729, 1971.
[70] A. Dondos, D. Froelich, P. Rempp, H. Benoît. Journal de chimie physique, **64**, nr. 6, 1012, 1967.
[71] R. M. Fuoss. Faraday Society Discussions, **11**, 125, 1951.
[72] R. M. Fuoss, U. P. Strauss. J. Polymer. Sci., **3**, 897, 1949.
[73] R. M. Fuoss, U. P. Strauss. Annals N. Y. Acad. Sci., **51**, 836, 1949.
[74] H. Laederman. *Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymers.* The Textile Foundation, Washington D. C., 1943.
[75] C. Zener. *Elasticity and Anelasticity of Metals.* University of Chicago Press, 1948.
[76] S. A. Rice, J. G. Kirkwood. J. Chem. Phys., **31**, 901, 1959.
[77] J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers.* Ed. 2, John Wiley & Sons Inc., New York, 1970.
[78] B. Gross. *Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity.* 1953.
[79] E. Wiechert. Wied. Ann. Physik, **50**, 335, 546, 1893.
[80] R. Sips. J. Polymer Sci., **69**, 1950.
[81] W. Kuhn. Z. Physik. Chem., **B 42**, 1, 1939.
[82] W. Voigt. Abhandl. Akad. Wiss., Göttingen, **36**, 1899.
[83] A. P. Alexandrov, Yu. S. Lazurkin. J. T. F., **9**, 1249, 1939.
[84] A. V. Tobolsky, J. R. McLoughlin, J. Polym. Sci., **8**, 543, 1952.
[85] A. V. Tobolsky, E. Catsiff. J. Am. Chem. Soc., **76**, 4204, 1952; A. V. Tobolsky. Rubb. Chem. Technol., **30**, 437, 1957.
[86] B. Rabinowitsch. Z. Physik. Chem., **145 A**, 1, 1929.
[87] I. M. Krieger, S. H. Maron. J. Appl. Phys., **23**, 147, 1952.
[88] E. H. Merz, R. E. Colwell. ASTM Bull., **232**, 63, 1958.
[89] J. J. Benbow, P. Lamb. SPE Trans, **3**, 7, 1963.
[90] K. Weissenberg. Proc. Intern. Cong. Rheol., **1**, 1948, North Holland Publishing Co., p. 114, 1949.
[91] W. F. O. Pollett, A. H. Cross. J. Sci. Instr., **27**, 209, 1950.
[92] T. G. Fox, S. Gratch, S. Loshaek. În: *Rheology, Theory and Applications,* Edit. F. R. Eirich, vol. I, Academic Press, New York, 1956, cap. 12.
[93] D. R. Mills, G. E. Moore, D. W. Pugh. SPE Trans., **1**, 40, 1961.
[94] E. B. Bagley, D. C. West. J. Appl. Phys., **29**, 1511, 1958.
[95] H. P. Schreiber, E. B. Bagley, D. C. West, Polymer, **4**, 355, 1963.
[[96] E. A. Collins, W. H. Bauer. Trans. Soc. Rheol., **9** (2), 1, 1965.
97] A. B. Bestul, H. V. Belcher. J. Appl. Phys., **24**, 696, 1953.
[98] M. L. Williams. J. Phys. Chem., **59**, 95, 1955.
[99] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry. J. Am. Chem. Soc., **77**, 3701, 1955.

Lei 10,80

EDITURA DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ
BUCUREŞTI – 1981

